



TITLE:

ハロゲン化鉛ペロブスカイト単結 晶の発光ダイナミクスの研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

山田, 琢允

CITATION:

山田, 琢允. ハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶の発光ダイナミクスの研究. 京都大学, 2019, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2019-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21556>

RIGHT:

許諾条件により本文は2019-03-26に公開; 許諾条件により要旨は2019-06-25に公開

学位論文

ハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶の
発光ダイナミクスの研究

山田 琢允

京都大学大学院 理学研究科

物理学・宇宙物理学専攻

平成31年1月

Photoluminescence dynamics of lead-halide perovskite single crystals

In recent years, lead-halide perovskite semiconductors have attracted attention as a promising class of materials for photoelectric conversion. Thin-film solar cells based on methylammonium lead iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ or MAPbI_3) have reached a record power conversion efficiency of 23.7% under laboratory conditions in less than ten years of research and are soon expected to enter commercial production. Perovskite layers can be grown from solution, leading to substantial advantages with respect to fabrication cost and large-scale industrial production. Perovskite solar cells generally exhibit high open-circuit voltages, implying that energy losses due to carrier recombination and trapping are small. Their band-gap energies can be controlled and continuously varied over the entire visible spectral region by substituting the halide ions in the perovskite crystalline lattice. Lead-halide perovskites are also luminescent, with high quantum efficiencies. Many different optoelectronic devices have been demonstrated, including perovskite-based tandem solar cells, photodetectors, light-emitting diodes (LEDs), and multi-color lasers.

Since photoluminescence (PL) is related to the photoelectric conversion process, a thorough understanding of the PL dynamics is helpful to facilitate the design for efficient optoelectronic devices. Nonetheless, the fundamental optical properties of the lead-halide perovskite semiconductor itself remain unclear at the present time. To shed light on this subject, the present thesis was conducted. While many previous studies employed thin film samples composed of crystal grains of various sizes, it has been reported that the size of the grains or the formation of traps at grain interfaces affect the optical characteristics. In order to eliminate such external factors and to clarify the intrinsic optical properties of the perovskite material, high-quality single crystals were grown and a study of their PL dynamics was conducted. In this thesis, lead-halide perovskite single crystals with three different halogens (MAPbX_3 ; $\text{X} = \text{I, Br, Cl}$) were fabricated, and the following aspects elucidated by studying their PL spectra and dynamics:

A large optical absorption coefficient and efficient PL with no Stokes shift can induce technically important effects, for instance photon recycling, *i.e.*, the repetition of light emission and reabsorption. A detailed study of this effect is essential because it causes non-trivial PL spectra and PL dynamics. This thesis clarifies how the PL spectral shape and the PL lifetime in MAPbBr₃ single crystals depend on the spatial distribution of photoexcited carriers and photon recycling. To experimentally evaluate the influence of the photon recycling effect, time-resolved two-photon excitation PL microscopy was used to measure space- and time-resolved PL spectra. This technique enables control of the spatial distribution of photoexcited carriers by changing the focal position of the excitation laser light. Under near surface excitation, the band edge emission was observed immediately after excitation, and the PL spectrum redshifted with time. On the other hand, excitation of the interior region leads to a PL spectrum that exhibits almost no time dependence and resembles the redshifted spectrum obtained under surface excitation at long delay time. Additionally, an enhancement of the PL lifetime was observed for larger excitation depths, revealing that the effective PL lifetime is enhanced by photon recycling.

Besides the absorption coefficient, the energies of quasi particles like excitons are important intrinsic optical properties. By using PL and PL excitation (PLE) spectroscopy under one-photon and two-photon excitation, the near-band-edge optical properties of MAPbCl₃ single crystals were studied. The penetration depth of the excitation light at energies near the band edge (corresponding to one-photon excitation) becomes larger for lower excitation energies, and thus carriers are excited in deeper regions. As a result, the influence of the reabsorption increases and the observed PL peak energy shifts to longer wavelengths. In the case of two-photon excitation, the carrier distribution is considered to be almost the same regardless of the excitation energy. It is interesting that although an excitonic peak structure was observed in the one-photon PLE spectrum, no clear peak structure was observed in the two-photon PLE spectrum. By considering the reabsorption of the PL, it was possible to derive the absorption spectrum. From the Urbach tail observed in the sub-band-gap region of the absorption spectrum, it was confirmed that the sample contained no significant detrimental traps or defect levels. Therefore, accurate determination of the band-gap energy (3.15 eV) and the exciton binding energy (41 meV) was achieved. This thesis clarifies the near-band-edge optical properties of a wide-gap perovskite and reveals that photon recycling is a general property in perovskite single crystals.

To evaluate the exciton–phonon interactions and the dynamics of anti-Stokes PL (AS-PL), we studied the PLE spectra of MAPbI₃ single crystals and thin films. From the PLE spectra, the excitation-energy dependence of the integrated AS-PL and Stokes PL (S-PL)

were evaluated. The excitation energy that balances the intensities of the AS-PL and S-PL was defined as E_{eq} . In the case of single crystals, the E_{eq} redshifted due to reabsorption. The measured up-conversion gain spectrum (that is, the difference between AS-PLE and S-PLE intensities, which should be proportional to the laser cooling efficiency), showed a broad spectral shape and exhibited a maximum value when the excitation energy was 11 meV lower than E_{eq} , independent of the sample. This indicates the importance of phonon interactions in perovskites. The competition between AS-PL and photon recycling in MAPbI₃ was discussed and the possibility of laser cooling in optically thick perovskite single crystals was pointed out.

The results and discussions of this thesis promote the understanding of the optical properties of perovskite semiconductors and contribute to the development of devices.

概要

近年、ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体は新しいタイプの光電変換材料として注目を集めている。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ （メチルアンモニウムヨウ化鉛、 MAPbI_3 ）をベースとした薄膜太陽電池は、開発研究が始まって 10 年も経たない間に変換効率が 23.7% にまで達しており、世界的に注目を集めるとともに実用化が大いに期待されている。ペロブスカイト太陽電池は塗布プロセスによる作製にもかかわらず高い開放電圧を示す。これはキャリア再結合やトラップによるエネルギーのロスが小さいことを意味しており、簡単な作製法にも関わらず高品質な光吸収層が作製できる。さらに、ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体はハロゲンを置換することで、バンドギャップエネルギーを可視光領域全域にわたって連続的にコントロールすることができる。つまり、可視光領域の範囲なら特定の波長の光のみを検出または放出する光センサーや発光ダイオード(LED)を自由に設計できる。ハロゲン化鉛ペロブスカイトは発光効率の高い材料でもあるので、最近では 20% を超える外部量子効率を有するペロブスカイト LED も開発されている。溶液塗布プロセスを利用すれば、安価なタンデム型太陽電池や多波長レーザーなどの開発も可能となる。さらに、その高い発光効率によって引き起こされる現象として、ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体におけるレーザー冷却の実現可能性も議論されている。これは光冷凍機という全く新しいタイプの光デバイスの実現にもつながる可能性もある。

ペロブスカイト光デバイスのさらなる高効率化に向けて、適切なデバイス設計を行うためにも光電変換過程に関わる発光ダイナミクスを正しく理解しておく必要がある。一方で、ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体自体の基礎的な光学特性については、いまだに不明な点が多い。従来の研究の多くは薄膜試料に対して行われてきたが、薄膜試料では様々なサイズの結晶粒からなるグレイン構造が存在し、グレインサイズやグレインの界面に作られるトラップが光学特性に影響を与えることが報告されている。そのような外的要因を排除し材料自身の本質的な特性を明らかにするためには、グレイン構造の存在しない単結晶試料を用いて発光ダイナミクスの研究を行う必要がある。一方で、光学的に厚い単結晶では、試料内部で発光と再吸収を繰り返すフォトンリサイクリングが起こる。この現象はハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体が直接遷移型半導体に起因する強い光吸収係数を持つとともに、吸収端からのストークスシフトがほとんどない非常に高効率な発光を示すことによる。フォトンリサイクリングを含めた発光ダイナミクスの理解が、ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体のバンド端光学特性の解明につながる。

本論文では、ハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶 MAPbX_3 ($\text{X} = \text{I, Br, Cl}$) を作製し、それら発光ダイナミクスを研究した。フォトンリサイクリング効果が発光ダイナミクスに及ぼす影響を解明するために、時間分解 2 光子励起発光顕微分光(Time-resolved two-photon excitation photoluminescence (PL) microscopy, TR-TPM)を用いて MAPbBr_3 単結晶の

時空間分解発光ダイナミクスを測定した。励起光の焦点位置（励起深さ）を変えることで、励起キャリアの空間的分布をコントロールしながら時間分解発光測定を行った。試料表面近傍を励起した場合、励起直後はバンド端発光が観測され、時間経過とともに発光スペクトルはレッドシフトした。試料深部を励起した場合、励起直後からレッドシフトした発光が観測され、スペクトル形状の時間変化はほとんどなかった。これらの振る舞いは、励起キャリアの空間的分布と試料自身による再吸収効果で説明できる。また、励起深さを深くするにつれて発光寿命は長くなった。これは、フォトンリサイクリング効果によって実効的なキャリア寿命が長くなったことを意味する。実験結果から発光スペクトル形状や発光寿命が励起キャリアの空間的分布に依存することを明らかにした。また、厚いペロブスカイト単結晶の発光ダイナミクスを理解するためには、キャリアの空間的分布と再吸収効果を考慮しなければならないことが分かった。

続いて、1光子および2光子励起下で、発光および発光励起(PL excitation, PLE)測定を行うことで、ワイドギャップペロブスカイト半導体である MAPbCl_3 単結晶のバンド端近傍の光学特性を研究した。バンド端近傍のエネルギーで励起した場合、励起エネルギーが小さくなるにつれて発光ピークがレッドシフトした。このとき、励起光の侵入長が長くなり試料の奥深くまで光キャリアが励起される。その結果、試料内部からの発光の割合が増加し、試料自身による発光の再吸収の影響でレッドシフトしたと説明できる。2光子励起の場合、発光ピークは1光子励起の場合より大きくレッドシフトし、その形状は励起エネルギーに依存しなかった。これは、2光子励起ではエネルギーによらずキャリア分布がほとんど同じであることによる。1光子励起 PLE において励起子的なピーク構造が観測された。一方、2光子励起 PLE では、明瞭なピーク構造は観測されず、バンド端から緩やかに立ち上がるスペクトルが得られた。発光の再吸収を考慮することで、1光子励起 PLE から1光子吸収スペクトル、2光子励起 PLE から2光子吸収スペクトルを求めた。得られたスペクトルから、サブギャップ領域ではアーバックテールのみが観測され、トラップや欠陥などの深い準位はないことが分かった。得られた吸収スペクトルからバンドギャップは 3.15 eV 、励起子束縛エネルギーは 41 meV と求めた。ワイドギャップペロブスカイトのバンド端光学特性を明らかにし、フォトンリサイクリングがペロブスカイト単結晶において一般的な性質であることを明らかにした。

最後に、ペロブスカイト半導体の電子-格子相互作用とアップコンバージョン発光を評価するために、 MAPbI_3 の発光スペクトルを詳細に測定した。アンチストークス発光 (Anti-Stokes PL, AS-PL) およびストークス発光 (Stokes PL, S-PL) の励起エネルギー依存性を評価した。薄膜・単結晶ともに AS-PL が明瞭に観測された。AS-PL と S-PL の強度が釣り合う励起エネルギーを E_{eq} と定義し、アンチストークス PLE (AS-PLE) とストークス PLE (S-PLE) の評価を行った。単結晶の場合、再吸収の影響で E_{eq} はレッドシフトした。AS-PLE と S-PLE との強度差をアップコンバージョンゲインスペクトルと定義した。ゲインスペクトルはブロードなスペクトル形状で、薄膜・単結晶ともに励起エネルギーが

概要

E_{eq} よりも 11 meV 程度低い点で最大値をとった。この点で格子温度の冷却が効率よく起こり、レーザー冷却効率が高くなると考えられる。MAPbI₃ における AS-PL とフォトンリサイクリング効果の競合を議論し、光学的に厚いペロブスカイト単結晶におけるレーザー冷却可能性を検討した。

以上のように、本論文では大きく分けて 2 つの分光法 (TR-TPM と PLE) を用いてハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶の発光ダイナミクスを議論した。本論文の成果は、ペロブスカイト半導体の光学特性の理解を進め、ペロブスカイト光デバイスの発展に寄与するものである。

目次

第1章	序論	1
1.1.	研究の背景と目的	1
1.2.	本論文の構成	4
第2章	ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体の基礎物性	5
2.1.	結晶構造	5
2.1.1.	ペロブスカイト構造	5
2.1.2.	構造相転移	6
2.2.	基礎光学特性	8
2.2.1.	バンド構造	8
2.2.2.	吸収スペクトルとアーバックテール	9
2.2.3.	ハロゲン依存性	11
2.2.4.	励起子束縛エネルギー	12
2.2.5.	キャリアダイナミクス	13
2.2.6.	薄膜試料のグレイン構造	15
2.3.	本章のまとめ	16
第3章	実験試料と測定手法	17
3.1.	実験試料	17
3.1.1.	単結晶試料	17
3.1.2.	薄膜試料	19
3.2.	励起手法	20
3.2.1.	1光子励起と2光子励起	20
3.2.2.	励起キャリア分布の違い（平行光）	21
3.2.3.	励起キャリア分布の違い（ガウシアンビーム）	22
3.3.	測定手法	24
3.3.1.	検出器	24
3.3.2.	励起光源	25
3.3.3.	実験配置	26
3.4.	本章のまとめ	28

第4章	ペロブスカイト単結晶におけるフォトンリサイクリング	29
4.1.	研究背景.....	29
4.2.	実験結果と考察.....	30
4.2.1.	発光スペクトルの励起深さ依存性	30
4.2.2.	発光ダイナミクスの励起深さ依存性	34
4.2.3.	発光寿命の励起深さ依存性	36
4.2.4.	フォトンリサイクリングモデル	38
4.2.5.	フォトンリサイクリング効果と内部量子効率	41
4.3.	本章のまとめ.....	42
第5章	ワイドギャップペロブスカイト単結晶の励起子発光	43
5.1.	研究背景.....	43
5.2.	実験結果と考察.....	44
5.2.1.	2次元発光励起スペクトルマップ	44
5.2.2.	1光子発光スペクトルの励起エネルギー依存性	45
5.2.3.	2光子発光スペクトルの励起エネルギー依存性	47
5.2.4.	発光励起スペクトルの検出エネルギー依存性	49
5.2.5.	基礎光学スペクトルの比較	50
5.2.6.	再吸収モデルによる PLE スペクトルの解析	52
5.2.7.	吸収スペクトルの決定	54
5.3.	本章のまとめ.....	56
第6章	ペロブスカイト半導体におけるアップコンバージョン発光	57
6.1.	研究背景.....	57
6.2.	実験結果と考察.....	58
6.2.1.	2次元発光励起スペクトルマップ	58
6.2.2.	発光スペクトルの励起エネルギー依存性	60
6.2.3.	発光スペクトルにおけるキャリア拡散効果	61
6.2.4.	発光ピークの励起エネルギー依存性	63
6.2.5.	アンチストークス発光の起源	64
6.2.6.	アンチストークス発光の割合	66
6.2.7.	ストークスおよびアンチストークス発光励起スペクトル	67
6.2.8.	アップコンバージョンゲインスペクトル	69
6.2.9.	ゲインスペクトルの膜厚依存性の計算	72
6.3.	本章のまとめ.....	74

第 7 章	結論.....	75
謝辭.....		77
参考文献.....		79

第1章 序論

1.1. 研究の背景と目的

光電変換材料は、現代社会の根幹を支える重要なデバイス材料の一つである。例えば、太陽光から電力としてエネルギーを取り出すことのできる太陽光発電は、再生可能なエネルギーの一つとして注目されており、持続可能な社会を実現する上でも最も重要な役割を果たすと考えられる。低コストでフレキシブルな多結晶薄膜太陽電池は、設置場所の自由さや小型デバイスとの一体化など太陽電池の応用可能性を大きく拡張する。また、小型で高感度な光検出器は、IoT (Internet of Things) 社会の実現に向けて外界を認識するための光センサーとしての重要な役割がある。一方で、電力を光に変える発光デバイスに関しても、様々な情報を視覚化し活用するために用いられるディスプレイや、太陽光の届かない場所や時間でも人間の活動を可能とする照明など、現代社会のあらゆる場面で重要な役割を果たしている。また、より指向性の高い光源であるレーザーは、高速通信やレーダーなどの技術において重要な役割を果たしている。このように、光電変換材料は現代社会のあらゆる場面で活用されており、それらの技術発展はより良い社会の実現のためにも必要不可欠である。特に、エネルギー問題が大きくクローズアップされる中で、これらの光デバイスの製造コストや稼働コストなどを少しでも改善することは、光デバイスの応用範囲を考えると社会的にも非常に大きなインパクトを与える。

近年、ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体は新しいタイプの光電変換デバイス材料として注目を集めている。特に、2009 年に初めて太陽電池に応用されたハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体は、太陽電池材料として優れた特徴を持ち世界的に注目されている[1]。ハロゲン化鉛ペロブスカイトは直接遷移型の半導体で、理想的な太陽電池材料である GaAs に匹敵する高い吸収係数を持ち、そのため入射してくる光を効率的に吸収して光キャリアに変換することができる[2-6]。ペロブスカイト太陽電池は、塗布プロセスによる作製にもかかわらず高い開放電圧を示す[7]。これはキャリア再結合やトラップによるエネルギーのロスが小さいことを意味しており、溶液塗布プロセスのような簡単な作製によっても比較的高品質なペロブスカイト層を得ることができる[8-12]。また、長いキャリア寿命とそれに伴う長いキャリア拡散長、および室温では自由キャリアとして振る舞うことが、ペロブスカイト太陽電池の高い変換効率の一因であると指摘されている[13-18]。これらの優れた性質により、ペロブスカイト半導体のメチルアンモニウムヨウ化鉛 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃) をベースとした太陽電池の変換効率は既に 23.7% に達しており (図 1.1 参照)、実用化の期待も高まりつつある[19]。

さらに、ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体はハロゲンを置換することで、バンドギャップエネルギーを可視光領域全域にわたって連続的に変化させることができる

第1章 序論

[20–28]。この特性は光デバイスのバンドギャップエンジニアリングにおいて非常に重要である。可視光領域の範囲なら、特定の波長の光のみを検出または放出する光センサーや発光ダイオード(LED)を開発できる。特に、ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体は非常に高い発光効率を示し、最近では 20% を超える外部量子効率も得られている[29,30]。超高精細画質テレビが満たすべき新しい色域である Rec.2020 をカバーするような、高効率で色純度の高いペロブスカイト LED が開発されている[29,30]。これらの発光デバイスも太陽電池と同じく塗布プロセスで容易に作製でき、実用化が期待されている。溶液塗布プロセスを利用すれば、安価なタンデム型太陽電池やフォトリソニック結晶と組み合わせたレーザーなどの開発も可能となる[31,32]。さらに、その高い発光効率によって引き起こされる現象として、ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体におけるレーザー冷却の実現可能性も議論されている[33]。これは光冷凍機という全く新しいタイプの光デバイスの実現にもつながる。これらペロブスカイト光デバイスの実現のためには、ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体自身の特性をより深く理解することが重要であり、それが高効率な光デバイスの実現にもつながる。

ハロゲン化鉛ペロブスカイトを用いた光デバイスの開発は活発に行われている一方で、ペロブスカイト半導体自体の基礎的な光学特性については、未だに不明な点が多い。特に、さらなる高効率化に向けて適切なデバイス設計を行うためには、光電変換過程に関わる光励起キャリアのダイナミクスを正しく理解しておく必要がある[34]。また、従来の研究の多くは薄膜試料に対して行われてきたが、薄膜試料では様々なサイズの結晶粒からなるグレイン構造が存在し、グレインサイズやグレインの界面に作られるトラップが光学特性に影響を与えることが報告されている[35–38]。以上を踏まえると、グレインサイズやグレインの界面といった外的要因を排除しハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体自身の本質的な特性を明らかにするためにも、グレイン構造の存在しない単結晶試料に対して発光ダイナミクスの研究を行う必要がある。一方で、光学的に厚い単結晶では、試料内部で発光と再吸収を繰り返すフォトンリサイクリングが起こることをこれまでの研究で明らかにしている[39–44]。この現象はハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体が直接遷移型半導体に起因する強い光吸収係数を持つとともに、吸収端からのストークスシフトがほとんどない非常に高効率な発光を示すため起こる。このことは、ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体の発光ダイナミクスは、非常に複雑であることを意味する。

本学位論文では、ハロゲン化鉛ペロブスカイトの本質的な光学特性を明らかにすることを目標として、ハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶の発光スペクトルとダイナミクスを研究した。フォトンリサイクリングを含めた発光ダイナミクスを理解し、ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体のバンド端光学特性や光電変換過程についてより深い知見を得ることを目的とした。

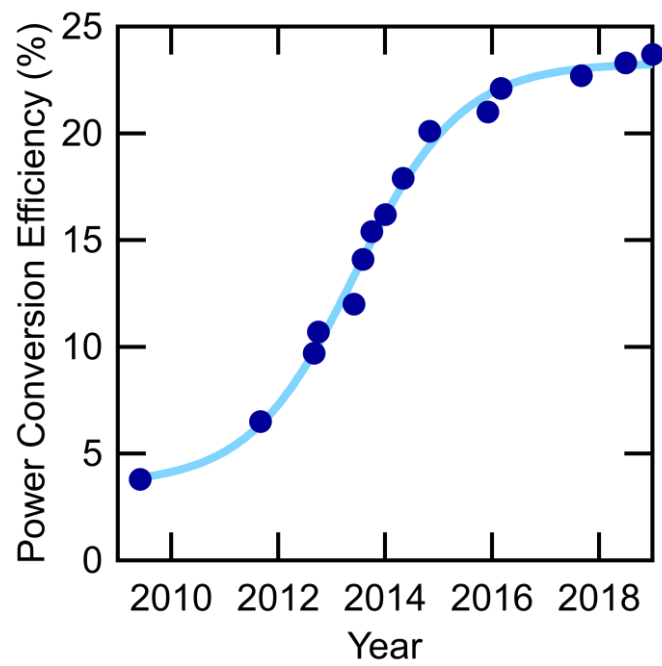


図 1.1 ペロブスカイト太陽電池の電力変換効率の推移。2009 年に研究が始まって以来、短期間で最高効率は 23.7% の実用レベルまで達している。

1.2. 本論文の構成

本論文は以下のような構成になっている。

第2章ではハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体の基礎物性について述べる。ペロブスカイト半導体の結晶構造やバンド構造などを解説し、最後に薄膜試料のグレイン構造と単結晶試料での研究の重要性について触れる。

第3章では、試料や実験手法について述べる。実験に用いた MAPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) 単結晶および薄膜試料の作製方法を説明する。また、本論文では大きく分けて2通りの励起方法（1光子励起と2光子励起）と2つの分光法（時間分解2光子励起発光顕微分光と発光励起分光）を用いて研究を行った。それらの実験手法の測定原理や実験配置について説明する。

第4章では、ハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶においてフォトンリサイクリングが発光ダイナミクスに及ぼす影響について議論する。時間分解2光子励起発光顕微分光を用いて MAPbBr_3 単結晶の時空間分解発光ダイナミクスを測定した。励起深さを深くするにつれて、フォトンリサイクリングによって発光スペクトルはレッドシフトし、発光寿命は長くなった。発光スペクトルの理解には励起キャリアの空間的分布と再吸収効果の考慮が不可欠であることが分かった。

第5章では、第4章で得られた知見をもとに発光励起分光測定からハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体のバンド端光学特性を議論する。 MAPbCl_3 単結晶に対して1光子および2光子励起を用いた発光励起分光測定を行った。励起キャリアの空間的分布と再吸収効果を考慮した解析から、1光子および2光子吸収スペクトルを求め、バンドギャップや励起子束縛エネルギーといった基礎光学定数を決定した。

第6章では、発光励起分光測定の結果からアンチストークス発光を中心に解析を行い、ハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶のアップコンバージョン発光特性とレーザー冷却可能性について議論する。 MAPbI_3 単結晶に対して発光励起分光測定を行い、アンチストークス発光の励起エネルギー依存性を調べた。アンチストークス発光とフォトンリサイクリング効果の競合を議論し、レーザー冷却効率が最適化される励起エネルギーを求めた。

最後に、第7章で本論文の結論をまとめる。

第2章 ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体の基礎物性

2.1. 結晶構造

2.1.1. ペロブスカイト構造

ハロゲン化鉛ペロブスカイトは、その名の由来の通り ABX_3 で書き表すことのできるペロブスカイト構造をとる半導体である。A は陽イオン、B は Pb^{2+} イオン、X はハロゲン陰イオンである。一般に、ペロブスカイト型半導体は幅広い構成元素の組み合わせが存在するため、光学特性だけでなく電導特性や磁気特性などに関する様々な研究が行われてきた。特に、酸化物ペロブスカイトは有名なペロブスカイト材料であるが、酸素欠陥や非常に強い電子フォノン相互作用のためにバンド端発光はほとんど観測できない[45–48]。一方でハロゲン化鉛ペロブスカイトは室温でも非常に強いバンド端発光を示す[18,34]。これはハロゲン化鉛ペロブスカイトの顕著な特徴の一つである。図 2.1 に $MAPbI_3$ の結晶構造(cubic phase)を示す。鉛イオン (B サイト) とヨウ素イオン (X サイト) が $[BX_6]^{4-}$ と書き表せる正八面体の堅牢な骨格を形成し、それらが 3 次元的にネットワークを組んでいる。そのネットワークの隙間にメチルアンモニウム (A サイト) が存在し、有機無機ハイブリッド材料とも呼ばれる。ペロブスカイト構造の安定性を議論する上でよく用いられる指標に Tolerance factor がある[49]。各サイトの構成元素または分子のイオン半径を、それぞれ r_A , r_B , r_X とおくと Tolerance factor t は式(2.1)で表される。

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.1)$$

Tolerance factor が $0.8 < t < 1.0$ の範囲にあるとき、ペロブスカイト構造は安定となる[49]。ハロゲン化鉛ペロブスカイトの場合、鉛やハロゲンのイオン半径が大きいので、ペロブスカイト構造を安定化させるために A サイトにはメチルアンモニウムなどの有機カチオンがよく用いられる。Tolerance factor がほぼ 1.0 の時は対称性の高い立方晶(cubic)になり、0.9 程度まで下がるとより対称性の低い正方晶(tetragonal)や直方晶(orthorhombic)になる。なお、 $MAPbI_3$ 、 $MAPbBr_3$ 、 $MAPbCl_3$ の Tolerance factor はそれぞれ 0.91、0.93、0.94 である[50]。

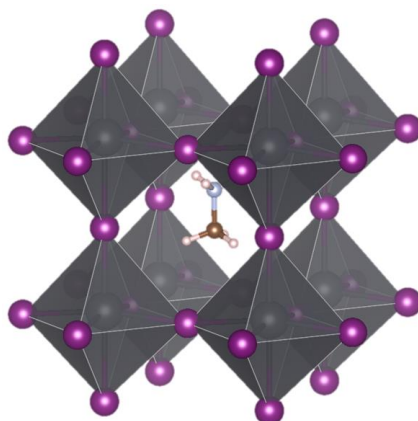


図 2.1 MAPbI₃ の結晶構造(cubic phase)。[PbI₆]⁴⁺と書き表される正八面体 (灰色の立体) が 3 次元的にネットワークを組み、その隙間にメチルアンモニウムイオンが存在している。図は、参考文献[51]のデータを用いて描写した。

2.1.2. 構造相転移

ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体の構造相転移を議論する。Tolerance factor から評価すると MAPbX₃ (X=I, Br, Cl)の結晶構造は正方晶や立方晶になると思われる。しかし、実際の結晶構造は温度や圧力などの影響を受けて変化する。特に、低温になるにつれて A サイトのメチルアンモニウムの分子振動や回転運動が抑えられ、実効的なイオン半径が減少する。その結果、立方晶から正方晶、そして直方晶へと構造相転移していく。図 2.2 に MAPbI₃ における異なる結晶相での結晶構造の違いを示す。(a)~(c)を比べると明らかなように、構造相転移は正八面体のネットワークの結合角が変化することで起こることがわかる。図 2.3 および表 2.1 に MAPbX₃ (X=I, Br, Cl)の結晶構造の相転移温度をまとめた[52,53]。室温では MAPbI₃ は正方晶、MAPbBr₃ および MAPbCl₃ は立方晶である。

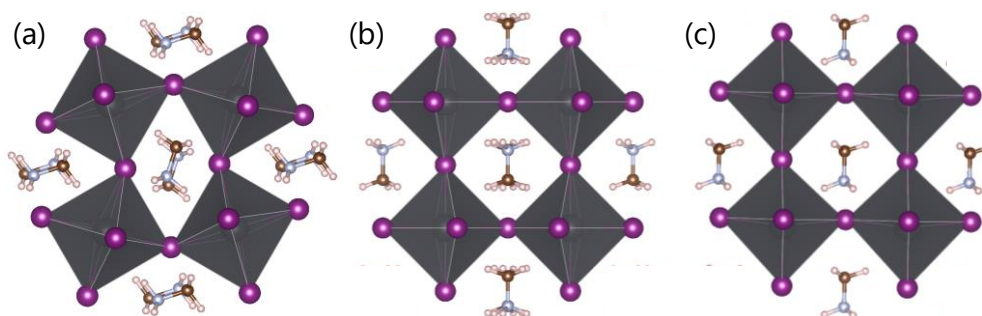


図 2.2 MAPbI₃ における異なる結晶相での結晶構造の違い。(a)が直方晶(orthorhombic)、(b)が正方晶(tetragonal)、(c)が立方晶(cubic)に対応する。なお、(c)では MA 分子は自由に回転することを強調しておく。図は、参考文献[51]のデータを用いて描写した。

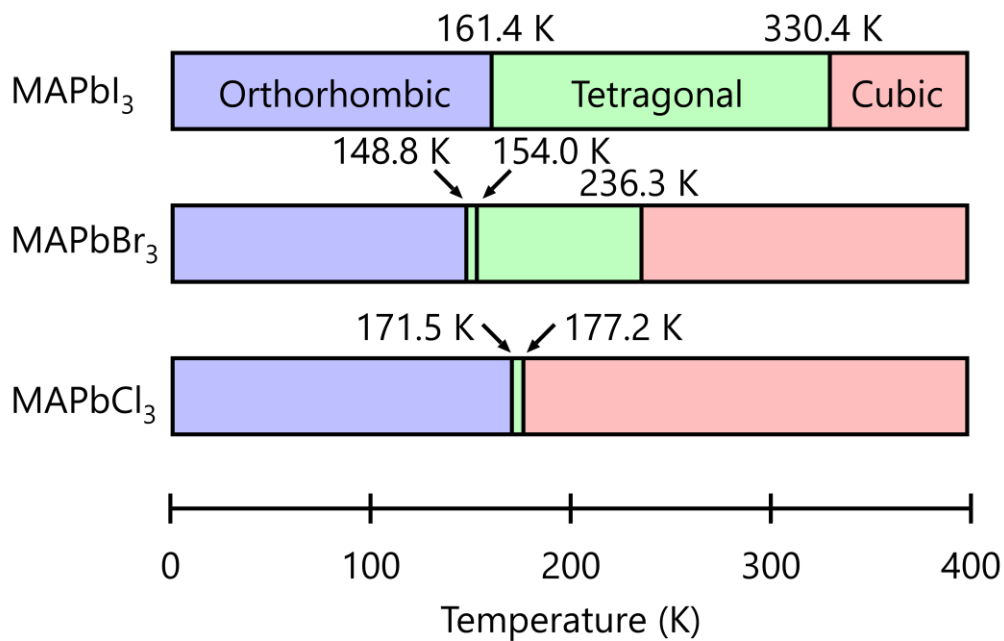


図 2.3 MAPbX_3 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)の構造相転移温度[52]。青色が直方晶(orthorhombic)、緑色が正方晶(tetragonal)、赤色が立方晶(cubic)に対応する。

	温度 (K)	結晶系	空間群
MAPbI_3	>330.4	Cubic	$Pm\bar{3}m$
	161.4–330.4	Tetragonal	$I4/mcm$
	<161.4	Orthorhombic	$Pna2_1$
MAPbBr_3	>236.3	Cubic	$Pm\bar{3}m$
	154.0–236.3	Tetragonal	$I4/mcm$
	148.8–154.0	Tetragonal	$P4/mmm$
	<148.8	Orthorhombic	$Pna2_1$
MAPbCl_3	>177.2	Cubic	$Pm\bar{3}m$
	171.5–177.2	Tetragonal	$P4/mmm$
	<171.5	Orthorhombic	$P222_1$

表 2.1 MAPbX_3 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)の結晶構造の温度依存性。相転移温度は参考文献[52]より、空間群は参考文献[53]より抜粋。

2.2. 基礎光学特性

2.2.1. バンド構造

ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体のバンド構造について述べる。図 2.4(a)に室温における MAPbI₃ (tetragonal)のバンド構造の模式図を示す。ハロゲン化鉛ペロブスカイト MAPbX₃はいずれも直線遷移型の半導体である[54–57]。参考文献[54]の理論計算によると、伝導帯は主に Pb(6p)軌道、価電子帯は主に Pb(6s)軌道で構成されることが示されている。MAPbI₃の伝導帯は p 軌道の特性を反映して、スピン軌道相互作用により重い電子(heavy electron, he)、軽い電子(light electron, le)、そしてスプリットオフ(split off, so)バンドに分裂する[58]。比較のため、閃亜鉛鉱構造をもつ典型的な半導体で、太陽電池などに用いられている GaAs のバンド構造を図 2.4(b)に示す。GaAs の場合、伝導帯は Ga(4s)軌道、価電子帯は As(4p)軌道で構成されており、価電子帯の方がスピン軌道相互作用によって重い正孔(heavy hole, hh)と軽い正孔(light hole, lh)、そしてスプリットオフバンドに分裂する[59]。図からも明らかなように、MAPbI₃の構造は GaAs を反転させた構造となっている[58]。GaAs の価電子帯頂上は重い正孔と軽い正孔の 2 つのバンドが縮退しているが、MAPbI₃ではスプリットオフバンドのみが伝導帯の底となっている。つまり、MAPbI₃と GaAs とでは価電子帯の縮退度が異なる。また、MAPbI₃では伝導帯のスプリットオフバンドと価電子帯との間でバンドギャップを形成するため、スピン軌道相互作用がバンドギャップの大きさに直接的に影響するといえる。さらに、MAPbI₃では電子と正孔の有効質量がほとんど同じになることが知られている($m_e^* = 0.23m_0$, $m_h^* = 0.29m_0$)[6]。(なお GaAs の場合は重い正孔が存在し、 $m_e^* = 0.067m_0$, $m_{hh}^* = 0.53m_0$, $m_{lh}^* = 0.08m_0$ である[59]。)これはペロブスカイト半導体では両極性伝導（つまり、電子と正孔両方が伝導に寄与する）となることを示唆する。

A サイトカチオン（この場合はメチルアンモニウム）に関しては、理論計算からバンド端の電氣的構造にはほとんど寄与しないことが示されている[54]。つまり、ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体の場合、メチルアンモニウムは基本的には[PbX₆]⁴⁻と書き表せる正八面体のネットワークの間を埋めるスペーサーとして存在している。ただし、温度変化に伴うメチルアンモニウムの分子振動の大きさの変化により、メチルアンモニウムの有効半径が変化する。それに伴い格子定数や結晶の対称性が変化した結果、間接的にはバンド端特性に影響を与えることを指摘しておく。

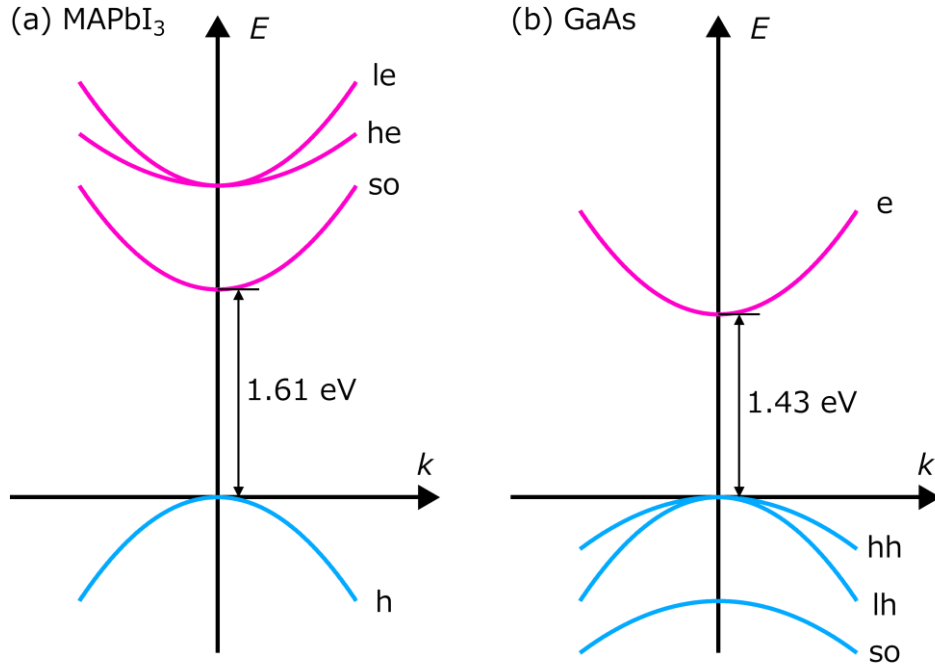


図 2.4 (a) MAPbI₃ および (b) GaAs のバンド構造。縦軸はエネルギー、横軸は波数である。また、he は重い電子、le は軽い電子、hh は重い正孔、lh は軽い正孔、so はスプリットオフバンドを意味する。

2.2.2. 吸収スペクトルとアーバックテール

図 2.5 で室温における MAPbI₃ の吸収スペクトル[38]を典型的な太陽電池材料である GaAs[60,61]、CdTe[62]、結晶 Si[63]のものと比較した図を示す。MAPbI₃ の吸収係数の値はバンドギャップ以上で 10^4 cm^{-1} を超えており、GaAs や CdTe に匹敵する。同時に MAPbI₃ は GaAs 並みに鋭い吸収端を持つ。これは、サブギャップにトラップや不純物準位がない綺麗な材料であることを意味しており、ペロブスカイト太陽電池において高い開放電圧が得られている一因である。この指数関数的な吸収端の振る舞いはアーバックテールと呼ばれている。アーバックテール[64]とその温度依存性[65]は以下のように定式化される。

$$\alpha(E) = \alpha_c \exp\left(\frac{E-E_c}{E_U}\right), \quad (E < E_c) \quad (2.2)$$

$$E_U = \frac{E_p}{2\sigma_0} \coth \frac{E_p}{2k_B T} \quad (2.3)$$

第2章 ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体の基礎物性

ここで、 E は光エネルギー、 $\alpha(E)$ は吸収スペクトル、 E_U はアーバックエネルギー、 E_p は代表的なフォノンエネルギー、 T は温度、 k_B はボルツマン定数、 σ_0 は傾き係数である。異なった温度に対して吸収スペクトルを対数表示でプロットすると、アーバックテールは1点で交わることが知られている。その点が E_c 、その点での吸収係数が α_c に対応する。また、 σ_0 は一般的に電子フォノン相互作用の強さに反比例する。アーバックテールの物理的起源については、不純物によるランダムポテンシャルの影響[66]や熱ゆらぎによる局所的格子歪みの影響[67]などが理論的に考えられている。基本的には E_U の値は不純物が少ないほど小さくなる[66]ので、試料の品質に依存するものである。ただし、純粋結晶においてもアーバックテールを理論的に導出することは可能であり[67]、その場合は電子フォノン相互作用が大きいほど E_U も大きくなる。不純物のない試料でアーバックテールを評価することが、電子フォノン相互作用といった本質的な特性を研究する上でも重要となる。

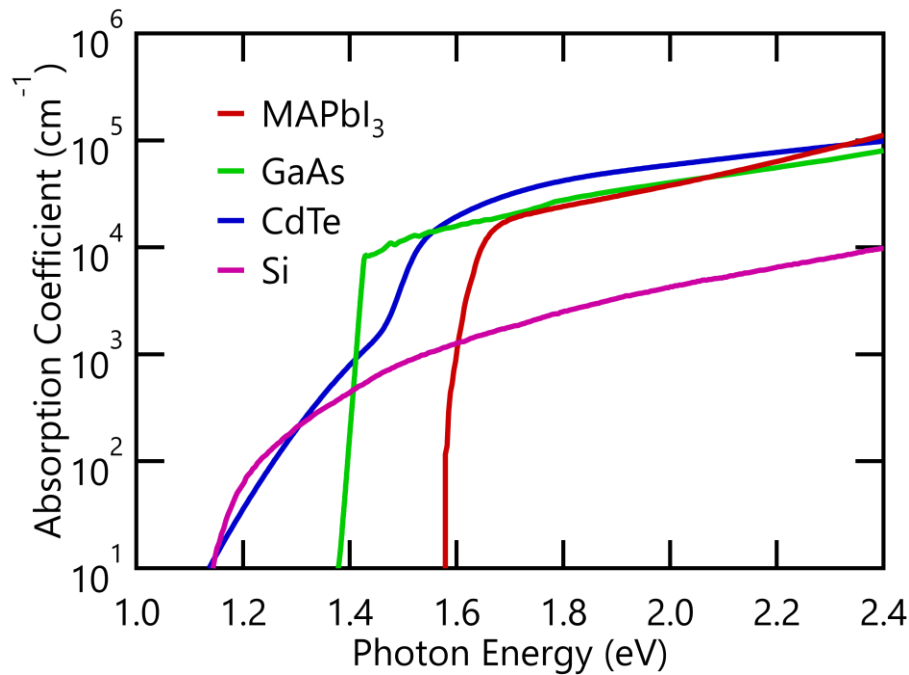


図 2.5 典型的な太陽電池材料である GaAs[60,61]、CdTe[62]、結晶 Si[63]と MAPbI₃[38] の吸収スペクトルの比較。

2.2.3. ハロゲン依存性

ハロゲン化鉛ペロブスカイトはハロゲンを置換することでバンドギャップエネルギーを可視光領域全域にわたって連続的に変化させることができる。図 2.6 に MAPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) の発光と吸収スペクトルを示す。ヨウ素 \Rightarrow 臭素 \Rightarrow 塩素の順で発光ピークや吸収端がブルーシフトする。2.2.4 節で後述する通り、室温において MAPbI_3 と MAPbBr_3 では励起されたキャリアは自由キャリアとして振る舞い、 MAPbCl_3 では励起子として振る舞う。また、いずれのハロゲンの場合でも発光と吸収端のストークスシフトはほとんどない。つまり、トラップや不純物準位などのサブギャップ準位で光ることなく、バンド端で効率的に発光する。また、吸収スペクトルと発光スペクトルオーバーラップが大きいことが、第 4 章および第 5 章で議論するフォトンリサイクリング効果や、第 6 章で議論するアンチストークス発光（半導体のレーザー冷却）などのユニークな光学現象を引き起こす要因である。

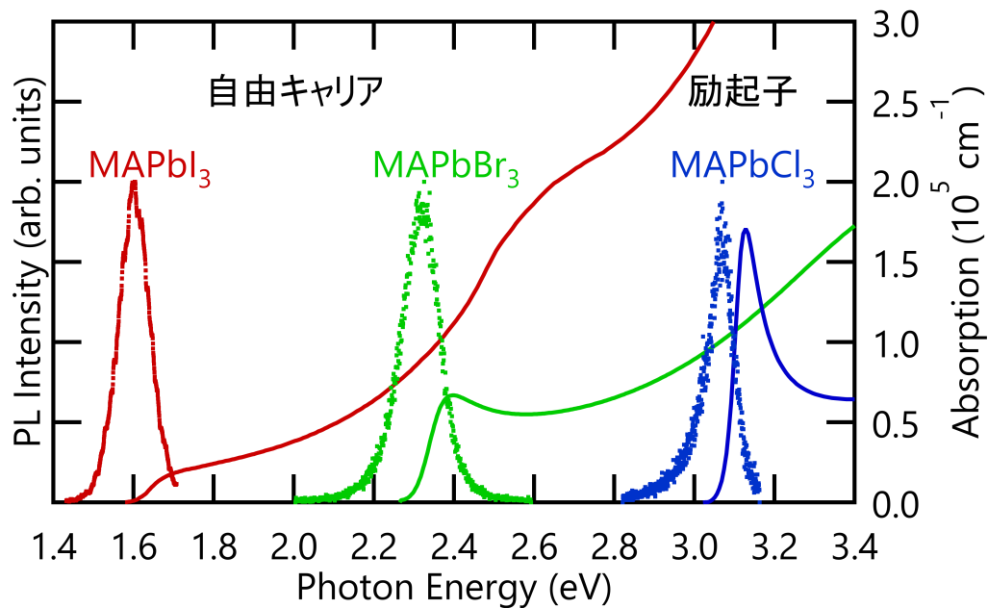


図 2.6 MAPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) の室温での発光および吸収スペクトル。吸収スペクトルの数値データは参考文献[38] (MAPbI_3)と[68] (MAPbBr_3 , MAPbCl_3)のものを用いた。室温においては MAPbI_3 と MAPbBr_3 は自由キャリア系で、 MAPbCl_3 は励起子系である。

2.2.4. 励起子束縛エネルギー

図 2.6 で吸収スペクトルに注目すると、バンドギャップが大きくなるにつれて吸収端にピーク構造があらわれることが分かる。ピーク構造の要因としては励起子吸収が考えられる。励起子束縛エネルギーの値はペロブスカイト半導体のキャリアダイナミクスが自由キャリアなのか励起子なのかを決める重要な指標であり、これまでも多くの研究が行われてきた[69–98]。図 2.7 に MAPbI_3 および MAPbBr_3 の励起子束縛エネルギーの報告値をまとめた。研究が始まった当初は値のばらつきが大きい、時間経過とともにより品質の高い試料で精度の高い実験が行われるようになり、値も収束しつつある。 MAPbI_3 は 2.2.3 節で示すように、室温では自由キャリアとして振る舞う。実際にその励起子束縛エネルギーは最近では 12 meV 程度の値が報告されている[77, 88]。一方で、 MAPbCl_3 の励起子束縛エネルギーは 41 meV であり[43]、室温でも安定に励起子を形成する（第 5 章参照）。 MAPbBr_3 はこれらの中に相当するが、最近では室温のエネルギー($k_B T \sim 26$ meV)よりも小さい励起子束縛エネルギーが報告されており[94–96]、その発光ダイナミクスからも室温では励起されたキャリアは自由キャリアとして振る舞うと考えられる[40,41]。

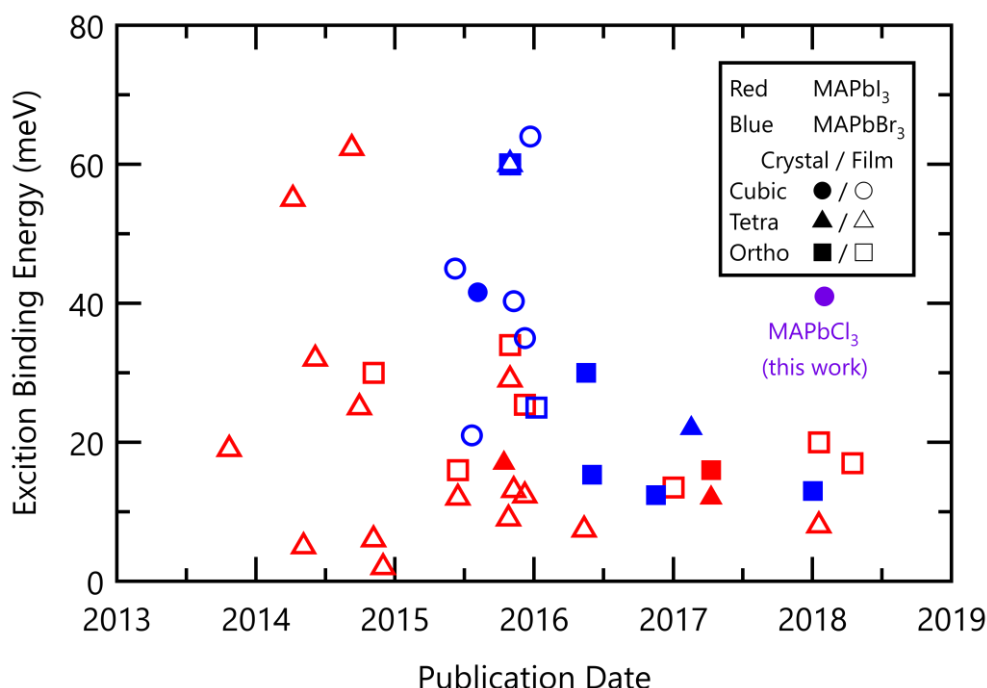


図 2.7 MAPbI_3 (赤) および MAPbBr_3 (青) の励起子束縛エネルギーを論文[69–98]の出版日に対してプロットした図。マーカーの形状は測定が行われた温度での結晶相を示し、塗りつぶしが単結晶、白抜きが薄膜試料を表す。また、第 5 章で求めた MAPbCl_3 単結晶の値[43]も紫でプロットした。

2.2.5. キャリアダイナミクス

図 2.8(a)に MAPbI₃ 薄膜の発光緩和ダイナミクスの励起強度依存性を示す[18]。弱励起(18 nJ/cm²)の場合、発光は指数関数的に減衰し、発光寿命は約 140 ns である。励起強度を高くしていくと非指数関数的な速い緩和成分が表れる。図 2.8(b)に励起直後の発光強度と発光寿命の励起強度依存性を示す。なお発光寿命は発光強度が $1/e$ になる時間と定義している。励起強度が 20 nJ/cm² より高い領域では、励起直後の発光強度が励起強度の 2 乗に比例する。これは電子と正孔との 2 体輻射再結合を意味する。一方、励起強度が 20 nJ/cm² より低い領域では、励起直後の発光強度は励起強度に比例する。これは、光励起キャリアと試料作製時に意図せずドーパされたキャリアとの再結合で理解できる。発光寿命は、強励起領域では励起強度に反比例して短くなり、弱励起領域ではほぼ一定の値をとる。これらの励起強度依存性は以下に示す簡単なレート方程式で説明できる。

$$\frac{dn}{dt} = -A_e n - Bnp \quad (2.2)$$

$$\frac{dp}{dt} = -A_h p - Bnp \quad (2.3)$$

$$I_{PL} \propto Bnp + BN_e n + BN_h p \quad (2.4)$$

ここで、 n は時刻 t での電子密度、 p は時刻 t での正孔密度、 N_e はドーパされた電子密度、 N_h はドーパされたホール密度、 A_e は電子のトラップレート、 A_h は正孔のトラップレート、 B は電子と正孔との 2 体再結合係数である。図 2.8 の励起強度では、3 体の非輻射再結合であるオージェ過程は無視できる。光励起の場合、電子と正孔は同じ数励起されるので $n = p$ が成り立つ。この時、式(2.2) ~ (2.4)は以下のように簡略化できる。

$$\frac{dn}{dt} = -An - Bn^2 \quad (2.5)$$

$$I_{PL} \propto Bn^2 + BNn \quad (2.6)$$

ここで、 $A = (A_e + A_h)/2$ 、 $N = N_e + N_h$ である。励起直後の光キャリア密度 n_0 が、ドーパされたキャリア密度よりも十分大きい時、発光寿命は $\tau_{1/e} \sim 1/(A + Bn_0)$ と近似できる。これは図 2.8(b)をうまく表現している。式(2.5), (2.6)を使い、グローバルフィッティングを行

第2章 ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体の基礎物性

うことで、 $A = 1.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と $B = 1.7 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$ が得られる。 B の値は GaAs の値($B \sim 7.2 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$)[99]に匹敵し、MAPbI₃ が直接遷移型半導体として大きな振動子強度を持つことを示している。

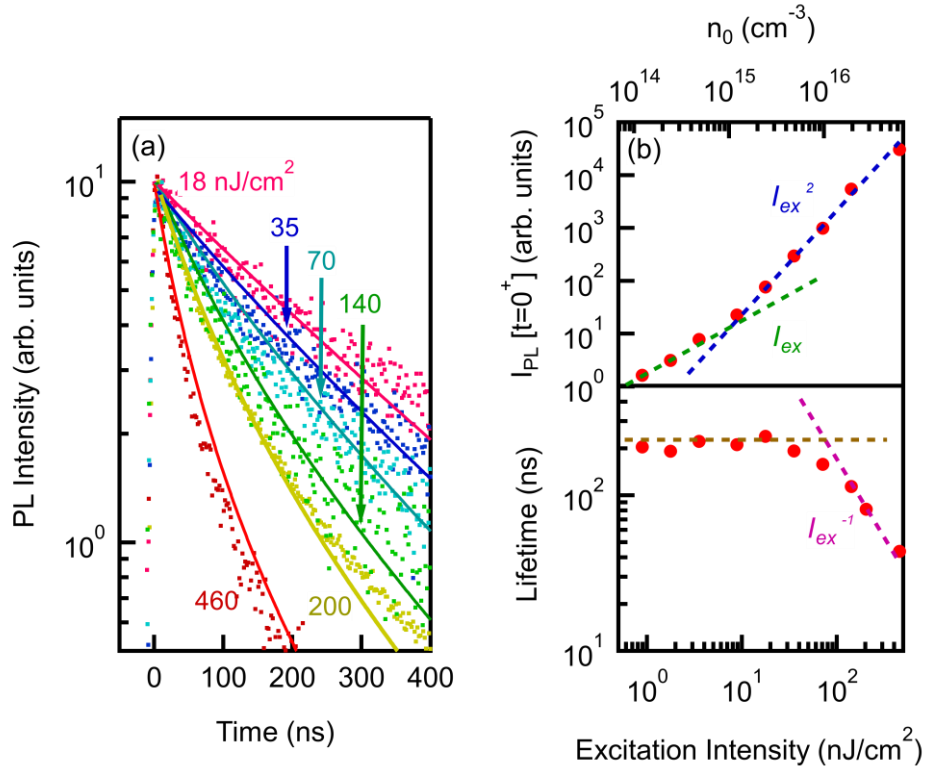


図 2.8 (a)MAPbI₃ 薄膜の時間分解発光ダイナミクスの励起強度依存性。点が実験データに対応し、実線は式(2.5)(2.6)を用いてグローバルフィットした結果。(b)励起直後の発光強度 $I_{PL}[t=0^+]$ と発光寿命の励起強度依存性。それぞれの励起強度 I_{ex} に対応する励起キャリア密度 n_0 を横軸の上側に示している。破線は全て補助線である。Reprinted with permission from Ref. [18]. Copyright 2014 American Chemical Society.

2.2.6. 薄膜試料のグレイン構造

ペロブスカイト多結晶薄膜試料において、様々な光学特性（吸収スペクトル、発光スペクトル、発光寿命等）がペロブスカイト層のグレイン構造の大きさに依存することが報告されている[34–38]。グレインサイズが制御された薄膜試料を用いて、光学特性のグレインサイズ依存性を系統的に調べることは重要である。MAPbI₃ 薄膜のグレインサイズはスピコート法で試料作製する際にペロブスカイト前駆体である MAI（ヨウ化メチルアンモニウム、CH₃NH₃I）の濃度を変えることで操作できる。図 2.9 に MAPbI₃ 薄膜の吸収端および発光ピークエネルギーの MAI 濃度依存性を示す。吸収端は吸収スペクトルの 2 回微分のピーク位置をもとに決定した。また、図の右側にはそれぞれの MAI 濃度における試料表面 SEM（Scanning Electron Microscope、走査型電子顕微鏡）像をまとめて示す。平均グレインサイズは濃度が 0.08 M の時に 200 nm 程度になり、0.04 M の時は 810 nm 程度になる。つまり、MAI 濃度が高いほどグレインサイズは小さくなる。吸収端の位置はほとんど変化しないのに対し、発光ピークはグレインサイズが小さいほど（MAI 濃度が高いほど）ブルーシフトする。なお、グレインサイズの大きさは数百 nm と励起子のボーア半径より十分大きいので、この現象は量子サイズ効果では説明できない。むしろ、MAPbI₃ のバンドギャップが 1.61 eV であることを考えると、グレインサイズが大きくなるほどレッドシフトすると捉えるのが妥当である。この現象は第 4 章以降で議論する、発光の再吸収やフォトンリサイクリングと関連している。

ここで、再び図 2.9 の SEM 像に注目する。ペロブスカイト光デバイスはほとんどが薄膜を用いた構造をとるが、薄膜試料には一般的に SEM 像で示したようなグレイン構造が存在し、光学特性にも影響を与える。このことはペロブスカイト半導体自身の基礎物性を研究する上では障害となる。実際に、薄膜試料のモルフォロジーの違いが透過スペクトルに大きな影響を与えることも報告されている[37]。図 2.7 で見られる研究当初の励起子束縛エネルギー値のばらつきは、試料のモルフォロジー差の影響ともいえる。グレインサイズが小さいと、相対的にグレイン界面の影響が大きくなり、バルク本来の特性が見えにくくなる。基礎研究をする上ではグレイン構造のない単結晶試料が理想である。加えて、単結晶試料では伝導測定からトラップ密度が 10¹⁰ cm⁻³ のオーダーとなることが報告されている[93,94]。単結晶試料を用いることで、グレイン界面等の試料のモルフォロジーやトラップといった外的要因を排除し、ペロブスカイト半導体自身の基礎物性を研究できると期待される。

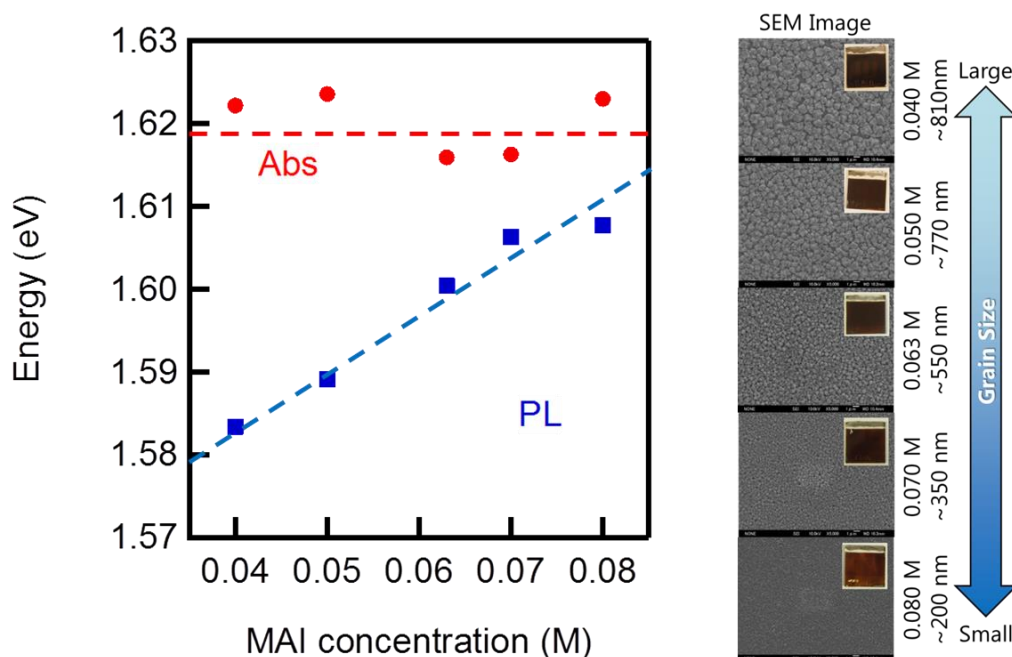


図 2.9 MAPbI₃ 薄膜の吸収端(Abs、赤)および発光ピークエネルギー(PL、青)の MAI 濃度依存性。吸収端は吸収スペクトルの 2 回微分のピーク位置をもとに決定した。また、図の右側にはそれぞれの MAI 濃度における試料表面 SEM (Scanning Electron Microscope、走査型電子顕微鏡) 像と平均グレインサイズをまとめて示す。

2.3. 本章のまとめ

この章ではハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体の基礎物性についてまとめた。ペロブスカイト構造において重要な指標である **Tolerance factor** を示し、結晶構造や構造相転移について議論した。バンド構造については GaAs との比較を通して議論し、吸収スペクトルの比較や、そのハロゲン依存性を示した。励起子束縛エネルギーの値や発光のダイナミクスから、室温において MAPbI₃、MAPbBr₃ は自由キャリアが、MAPbCl₃ は励起子が発光ダイナミクスを支配することを述べた。最後に、薄膜試料におけるグレイン構造の影響を議論し、単結晶試料を用いた研究の重要性を述べた。

第3章 実験試料と測定手法

3.1. 実験試料

初めに本論文で用いた試料について、第4章の MAPbBr_3 単結晶については京都大学化学研究所村田研究室の中池由美博士（所属は当時のもの）が作製したものを実験に用いた。また、第5章の MAPbCl_3 単結晶・薄膜および第6章の MAPbI_3 単結晶・薄膜は京都大学化学研究所金光研究室の阿波連知子博士が作製したものを実験に用いた。この章ではそれらの試料の作製方法について簡単にまとめる。

3.1.1. 単結晶試料

単結晶試料の作製方法として、2つの手法（蒸気拡散法[16]と逆温度法[100]）が知られている。それぞれの手法の概念図を図3.1に示す。蒸気拡散法は綺麗な結晶面を得ることができるが、ミリメートル大の結晶の析出までには時間を必要とする。逆温度法は数時間でミリメートル大の単結晶を得られる手法だが、手法の都合上結晶を取り出す際に結晶表面が少し溶け出してしまう欠点がある。この問題は試料を劈開することで解決できる。本論文で用いた試料に関しては、第5章の MAPbCl_3 単結晶は蒸気拡散法で作製されたものを実験に用いた。また、第4章の MAPbBr_3 単結晶と第6章の MAPbI_3 単結晶は逆温度法で作製されたものを劈開して実験に用いた。すべての試料は市販品の高純度な試薬を用いて作製された。また、X線結晶構造解析より不純物のピークがないことを確認している。図3.2にペロブスカイト単結晶試料の写真を示す。写真からも分かるように数ミリメートルサイズの結晶が得られている。また、1028 nm のパルスレーザーで多光子励起すると写真のように強く発光する。以下ではそれぞれの作製法について詳しく説明する。

蒸気拡散法

図3.1(a)に蒸気拡散法の概念図を示す。蒸気拡散法の原理は、ペロブスカイトの飽和溶液に貧溶媒を拡散させて結晶を析出させるという手法である[16]。最初に、ペロブスカイトの前駆体である PbX_2 （ハロゲン化鉛）と MAX （ハロゲン化メチルアンモニウム、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ）を溶媒に入れてペロブスカイト溶液を作製する。その周りに貧溶媒を準備し空間的に密閉する。時間経過とともに貧溶媒が揮発・拡散してペロブスカイト溶液に溶け込む。この時、ペロブスカイト溶液の溶解度が下がるためペロブスカイト結晶が析出する。励起光の表面散乱の影響が大きい実験（第5章における発光励起分光(PLE)）ではこの手法で作製された試料を用いた。

逆温度法

ハロゲン化鉛ペロブスカイトは特定の溶媒に対しては温度を上げるほど溶解度が下がるという特異な性質を示す[100–102]。この性質を利用したのが逆温度法である。図3.1(b)に逆温度法の概念図を示す。蒸気拡散法と同様にペロブスカイト溶液を準備した後、それをホットプレートで温める。温度上昇に伴いペロブスカイトの溶解度が下がるので結晶が析出する。なお、結晶を取り出すとき通常はより温度が低い環境（室温）に出すことになるので、結晶の周りについての溶媒に溶け出しやすくなる。表面の品質や結晶面にこだわらない実験なら、この手法の試料を劈開して用いるとよい。

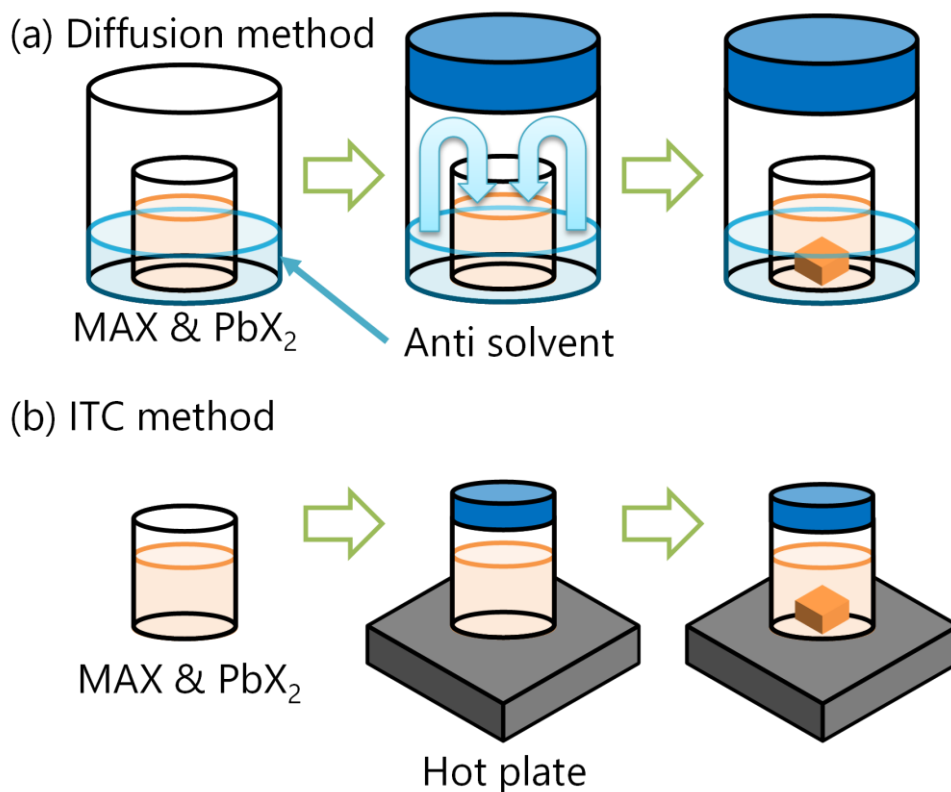


図 3.1 (a)蒸気拡散法[16]と(b)逆温度法[100]による単結晶試料の作製。ITC は Inverse temperature crystalization の略。MAX はハロゲン化メチルアンモニウム、PbX₂はハロゲン化鉛を意味する。X は I、Br、または Cl である。

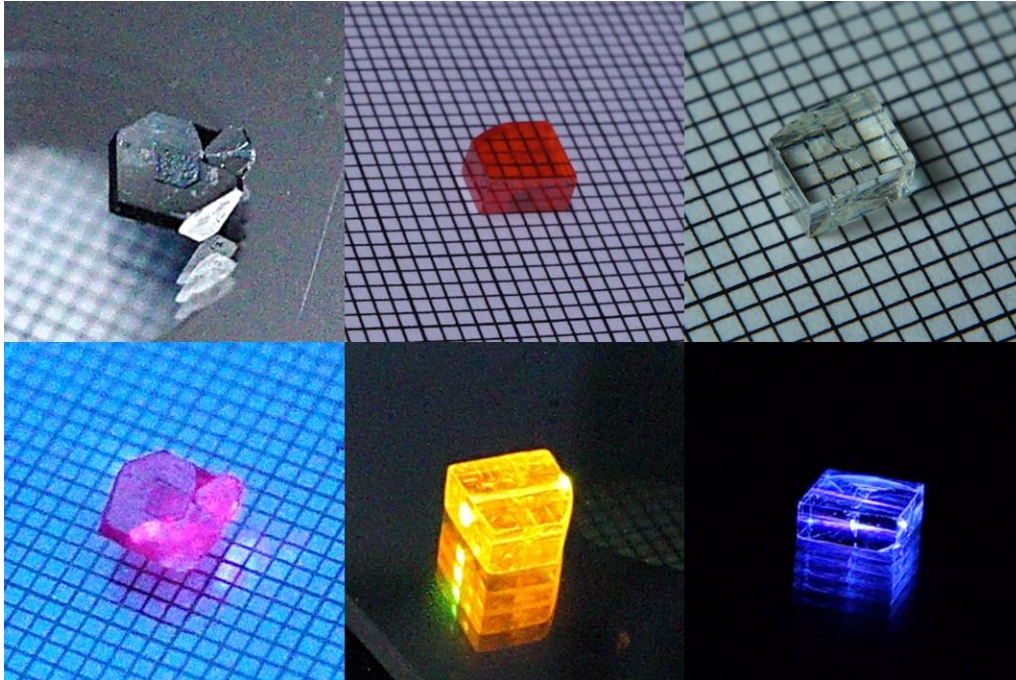
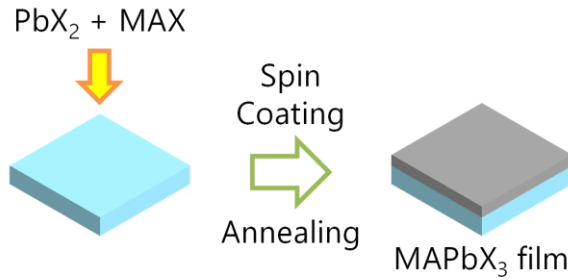


図 3.2 MAPbX₃ 単結晶試料の写真。上側は自然光下での写真。下側は 1028 nm のパルスレーザーによる多光子励起発光。右から MAPbI₃、MAPbBr₃、MAPbCl₃ である。下地の目盛は 1 mm 間隔である。

3.1.2. 薄膜試料

薄膜試料は基本的にスピコート法で作製されるが、その方法としては大きく分けて 2 つの方法（1 段階法と 2 段階法）が知られている。それぞれの手法を図 3.3 に示す。1 段階法はペロブスカイト前駆体（PbX₂ と MAX）を同じ溶媒にあらかじめ混ぜたうえで基板にスピコートした後、アニーリングによりペロブスカイト層を作るという方法である[103]。一方、2 段階法は PbX₂ と MAX を別々に準備し、まず PbX₂ を基板にスピコートしてアニーリングし PbX₂ の薄膜を作る。その後、MAX 溶液に PbX₂ 薄膜を一定時間浸してからアニーリングすることで PbX₂ を MAPbX₃ に変換するという手法になる[10]。研究が始まった当初は 1 段階法では結晶成長のコントロールが難しかったため、2 段階法が主流となっていたが、最近では、1 段階法でスピコートする最中に貧溶媒を滴下することでペロブスカイト層の結晶性をコントロールするという手法（改良型 1 段階法）が開発されており、より品質のよい薄膜の作製が可能となっている[104]。なお、どちらの手法でも前駆体の濃度比やスピコートのタイミング、アニーリング温度や時間などでペロブスカイト層の厚さ、結晶性、モルフォロジーなどが様々に変化する。本論文では、改良型 1 段階法を用いて作製された薄膜試料を実験に用いた。

(a) One-step method



(b) Two-step method

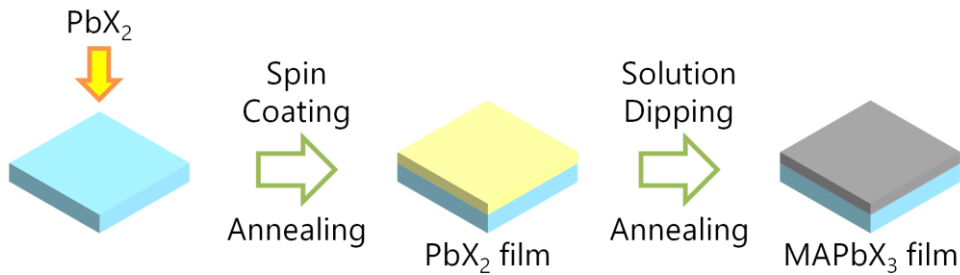


図 3.3 (a) 1 段階法[103]と(b) 2 段階法[10]による薄膜作製。MAX はハロゲン化メチルアンモニウム、 PbX_2 はハロゲン化鉛を意味する。X は I、Br、または Cl である。

3.2. 励起手法

3.2.1. 1 光子励起と 2 光子励起

本論文ではハロゲン化鉛ペロブスカイトの発光ダイナミクスからペロブスカイト半導体の光電変換過程を理解することを目的としているが、それらを研究するためには光キャリアの励起を行うことが不可欠である。本論文ではキャリアの励起方法としてレーザーによる光励起を用いている。また、励起過程としては 1 光子励起過程と 2 光子励起過程の 2 通りを必要に応じて選択している。図 3.4 に 1 光子励起と 2 光子励起の励起過程の概念図を示す。1 光子励起は 1 つの光子を吸収して 1 つの電子を励起する過程である。そのため、励起されるキャリア数 n_1 は光子数（つまり励起光強度 I_1 ）に比例する。したがって吸収係数（1 光子吸収係数） α_1 と I_1 の積で励起キャリア数が決まる。一方、2 光子励起は 2 つの光子を同時に吸収して 1 つの電子を励起する非線形な過程である。そのため、励起されるキャリア数 n_2 は光子数（つまり励起光の強度 I_2 ）の 2 乗に比例する。したがって 2 光子吸収係数 β_2 と I_2 の 2 乗の積で励起キャリア数が決まる。一般に 2 光子吸収が起こる確率は 1 光子吸収と比べると小さいため、2 光子吸収はほとんど起

3.2 励起手法

こらない。しかしフェムト秒パルスレーザーの開発によって瞬間的に励起強度の高い状態を作ることができるようになり、2光子励起も実験的に起こすことが可能となった。2光子吸収過程を用いる2光子励起顕微鏡はフェムト秒レーザーの登場により実現した新しい顕微鏡であり、励起強度が強いのはパルス幅の間だけなので生物学や医療分野などで生体試料を傷つけることなく観察する手法としても活用されている。後述するように、本論文でも発光ダイナミクスを空間分解測定する手法として利用している。

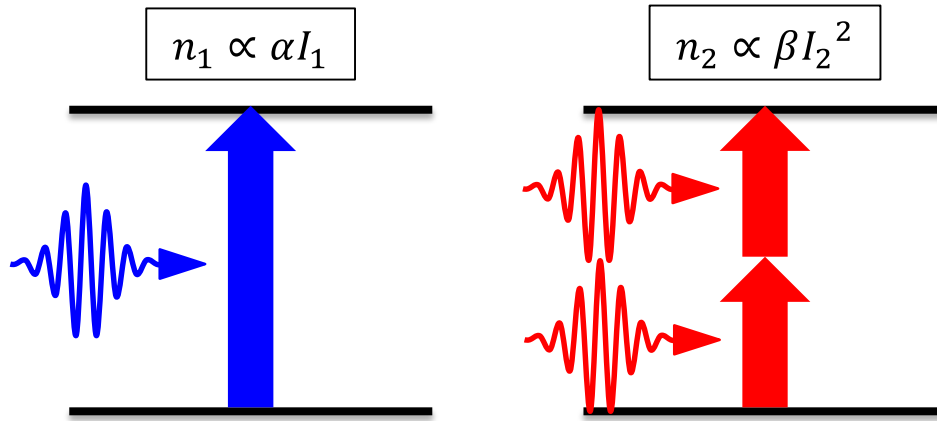


図 3.4 1 光子励起（左）および 2 光子励起（右）の励起過程。1 光子励起は 1 つの光子を吸収して 1 つの電子を励起する過程なので、励起されるキャリア数 n_1 は 1 光子吸収係数 α_1 と励起光強度 I_1 の積に比例する。一方、2 光子励起は 2 つの光子を同時に吸収して 1 つの電子を励起する非線形な過程なので、励起されるキャリア数 n_2 は 2 光子吸収係数 β_2 と励起光強度 I_2 の 2 乗の積に比例する。

3.2.2. 励起キャリア分布の違い（平行光）

ここでは 1 光子励起と 2 光子励起での励起キャリア分布の違いについてより具体的に説明する。まず、励起光が平行光で試料表面の反射を無視する場合、試料表面から内部へ垂直な方向に z 軸をとり、1 光子励起および 2 光子励起によって生成されるキャリアの密度分布をそれぞれ $n_1(z)$ 、 $n_2(z)$ とおくと、それらは次のように書き表せる[105]。

$$n_1(z) = -\frac{dI_1(z)}{dz} \frac{\Delta t}{E_1} = \alpha_1 I_1(z) \frac{\Delta t}{E_1} = \frac{\alpha_1 I_0 \Delta t}{E_1} \exp(-\alpha_1 z) \quad (3.1)$$

$$n_2(z) = -\frac{dI_2(z)}{dz} \frac{\Delta t}{2E_2} = \beta_2 I_2(z)^2 \frac{\Delta t}{2E_2} = \frac{\beta_2 I_0^2 \Delta t}{2E_2 (\beta_2 I_0 z + 1)^2} \quad (3.2)$$

第3章 実験試料と測定手法

ここで、 E_1 は1光子励起エネルギー、 E_2 は2光子励起エネルギー、 I_0 はパルス当たりの励起光強度、 Δt は励起光のパルス幅になる。1光子励起キャリア分布 $n_1(z)$ は指数関数的な減衰曲線になっている。一般に、吸収係数の逆数 $1/\alpha_1$ は侵入長と呼ばれ、キャリアは侵入長程度の範囲に局在して励起される。2.2.2 節で示したように、ハロゲン化鉛ペロブスカイトの吸収係数はおよそ $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ である。つまり1光子励起の場合、励起キャリアは試料表面から $0.1 \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ 程度の範囲に局在して励起されることになる。次に、2光子励起キャリア分布 $n_2(z)$ に注目すると、深さ z が大きい領域では z^2 で減少する関数となっていることが分かる。これは指数関数と比べると緩やかな減少曲線である。また、 $\beta_2 I_0$ が z 方向のスケールを決めており、1光子励起の場合の α_1 と似たような役割を果たしている。これは、「2光子吸収係数は励起強度に比例する」という一般的な説明にも対応する。 I_0 の大きさ次第でキャリア分布の奥行きも変化するが、2光子励起が見える閾値近傍の強度で励起する限りは、一般的に $n_2(z)$ の奥行きは $n_1(z)$ よりも圧倒的に大きくなる。

3.2.3. 励起キャリア分布の違い（ガウシアンビーム）

ここまで励起光は平行光として考えてきたが、レーザーを用いる場合はガウシアンビームであることが多い。レーザー光をマクロレンズなどで緩く絞る場合は平行光として近似しても良いが、対物レンズなどで強く絞る場合は励起光のプロファイルを考慮する必要がある。図 3.5 に式(3.1)(3.2)をもとに励起光をガウシアンビームとした場合の励起キャリア分布を示す。(a)(b)が1光子励起、(c)(d)が2光子励起に対応する。また、(a)(c)がマクロレンズなどで励起光を緩く絞った場合、(b)(d)が対物レンズなどで励起光を強く絞った場合に対応する。1光子励起の場合はレンズの種類に関係なく侵入長程度の範囲のみを励起するが、2光子励起の場合は励起光の絞り方でキャリア分布が大きく異なる。緩く絞る場合は試料の表面全体にわたってキャリアが励起されるのが分かる。一方で、強く絞る場合は励起光の焦点近傍のみでキャリアが励起されるのが分かる。ガウシアンビームの場合、焦点位置がもっとも励起光強度が高くなる。また、強く絞るほど励起光強度分布の変化は急峻になる。2光子励起の場合、励起光強度の2乗でキャリアが励起されるため、励起光強度の高い焦点近傍のみが励起されることになる。この原理を応用したのが2光子励起顕微鏡である。2光子励起顕微鏡は励起光の焦点近傍のみを励起して試料の発光を取得するので、分解能の高い発光イメージを取得できる。また、焦点近傍以外では2光子吸収は起こらないので、試料内部を直接励起して観察することができる。本論文の時間分解2光子励起発光顕微分光(TR-TPM)も2光子励起顕微鏡の技術を応用した分光法である。

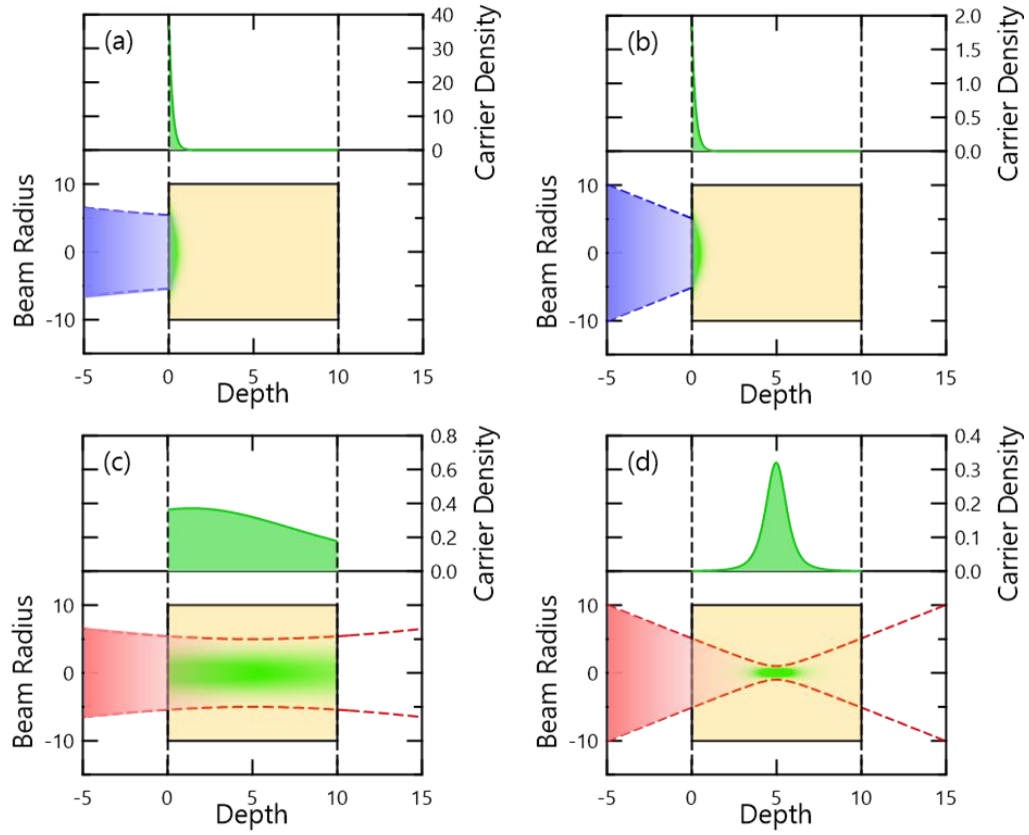


図 3.5 1 光子励起および 2 光子励起における励起キャリア分布。それぞれのパネルについて、上側がキャリア密度分布、下側が励起光のビーム径を示している。また、緑色の領域はキャリア分布、薄橙色の領域は実験試料を表している。(a)(b)が 1 光子励起、(c)(d)が 2 光子励起に対応する。また、(a)(c)がマクロレンズなどで励起光を緩く絞った場合、(b)(d)が対物レンズなどで励起光を強く絞った場合に対応する。

3.3. 測定手法

本論文では発光スペクトル測定をベースとしてハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶の発光ダイナミクスの研究を行った。発光測定の配置としては大まかに3つの項目（励起光源、試料の励起法と配置、検出器）に分けることができる。以下はそれぞれの項目に分けて説明を行う。

3.3.1. 検出器

本論文では2通りの発光スペクトル測定（定常発光分光と時間分解発光分光）を行っている。発光スペクトル測定の原理について簡単に説明すると、試料からの発光を分光器に通すことで、発光波長（発光エネルギー）の情報を空間的に分離する。分離した光を1次元または2次元的に配列した光検出器に結像して検出することで、その波長依存性を測定する。

定常発光分光

定常発光分光は分光器で分光された発光をそのまま積算して検出する方法である。そのため、パルスレーザーで励起する場合はパルス間隔で時間積分された発光スペクトルを測定することになる。本論文では、分光器には **Princeton Instrumental** 社製のものを用いた。検出器には同じく **Princeton Instrumental** 社製の窒素冷却 CCD アレイを用いた。分光器の前には試料からの励起光の散乱光をカットするために偏光子を設置した。

時間分解発光分光

本論文では時間分解発光測定を行うために浜松フォトニクス社製のストリークカメラを用いた。以下でストリークカメラの原理を簡単に説明する。まず、試料からの発光を分光器に集光して波長分解する。波長分解された発光は、分光器に取り付けられたストリークカメラの出射光にあるスリットを通った後、レンズによって光電面に結像される。光電面から放出される光電子は加速電圧によって加速されストリーク管内を進む。加速された光電子は一对の平行平板からなる掃引電極の間を通るときに、高速掃引された高電圧を受ける。すると電極にやってくる時間ごとに空間の縦方向に分解された二次元的な光電子の像ができる。この電子像はマイクロチャンネルプレートによって増幅され、蛍光スクリーンによってふたたび光に変換されたのち、CCD に結像されて検出される。この結果、横方向には波長情報を持ち、縦方向には時間情報を持つストリーク像が得られる。高速掃引電圧のトリガーにはオシレーターパルスのタイミング信号(80 MHz)と再生増幅器パルスのタイミング信号(200 kHz)とのコインシデンスパルスを用いた。ストリークカメラの時間分解能はトリガー回路の時間分解能によって決まる。本論文で行った測定では半値全幅にして 36 ps の分解能であった（図 3.6 参照）。

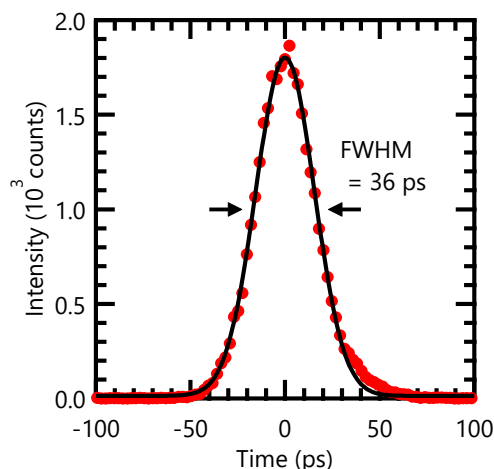


図 3.6 ストリークカメラの分解能測定。1 ns の測定レンジで励起光の散乱光の時間幅を測定した。実線はガウシアンによるフィッティング。

3.3.2. 励起光源

本論文では 2 種類の励起光源（フェムト秒波長可変パルスレーザーシステムとスーパーコンティニウム光源＋モノクロメーター）を利用した。また、本論文でも用いている PLE 測定は、励起光波長（励起エネルギー）を走査しながら発光測定を行う手法である。PLE 測定を行う際は励起光源と検出器をコンピューターで機械的に連動させて測定を行った。さらに、励起光強度が各波長に対して一定になるように自動回転 ND (Neutral Density) フィルターを用いて強度を一定にした。また、測定とは関係ない光をカットするために、適切なロングパスフィルターやショートパスフィルターを選択して設置した。以下ではそれぞれの励起光源について簡単に説明する。

フェムト秒波長可変パルスレーザーシステム

本論文では Light Conversion 社の Yb:KGW ベースの再生増幅器 PHAROS と光パラメトリック増幅器(Optical Parametric Amplifier, OPA) ORPEUS を組み合わせたフェムト秒レーザーシステムを用いた。PHAROS からは中心波長 1028 nm、繰り返し周波数 200 kHz、パルス幅が約 200 fs の再生増幅されたパルス光（基本光）が出射される。OPA および OPA の後段に設置されている非線形結晶を用いて基本光の波長変換を行った。

スーパーコンティニウム光源＋モノクロメーター

本論文では Fianium 社製の非線形ファイバーによるスーパーコンティニウム光源 SC400-4 を白色光源として用いた。スーパーコンティニウム光を発生させる励起光源の繰り返し周波数は 40 MHz、パルス幅は 5 ps である。得られた白色光を日本分光社製のモノクロメーター CT-25 で単色化し、励起光源として用いた。

3.3.3. 実験配置

試料への集光および検出の実験配置として、本論文では3通りの配置を使用した。それぞれの実験配置における対物レンズのスペックを表 3.1 にまとめた。また、図 3.7 にそれぞれの実験配置図を示す。(a)は1光子励起および2光子励起を用いた PLE 測定(第5章)の実験配置になる。色収差を抑えるためにマクロレンズを用いた。励起光を入射角 45 度で試料に照射し、発光は対物レンズで収集した。励起光のスポットサイズは数百 μm であった。(b)はアンチストークス発光測定のための PLE 測定(第6章)の実験配置になる。励起光と発光は同じ対物レンズで集光し、偏光ビームスプリッターを使うことでそれぞれを分離した。低 NA の対物レンズを用いたので、この実験でも励起光のスポットサイズは数百 μm 程度であった。(c)は TR-TPM(第4章)の実験配置になる。励起光と発光は同じ対物レンズで集光し、反射型ショートパスフィルターを使うことでそれぞれを分離した。励起光のスポットサイズは数 μm 程度であった。対物レンズの位置を試料に対して前後させることで、励起光の焦点位置をコントロールした。励起深さ d (試料表面から励起光の焦点までの距離) は次のように決定した。まず、CMOS カメラで発光を確認し、試料表面にピン트가合う位置に対物レンズをおく(ここを試料表面とする)。続いてマイクロメーターを用いて対物レンズを試料奥方向へ d_{shift} だけずらす。この時、励起深さ d は試料の屈折率を用いて次のように計算できる。

$$d = n_{\text{ex}} d_{\text{shift}} \quad (3.3)$$

MAPbBr₃ で励起波長が 1028 nm の時、 $n_{\text{ex}} = 1.97$ である[106]。式(3.3)から d を決めた。

配置	品名	開口数	焦点距離	分解能	焦点深度	対応波長
(a)	M Plan Apo NUV 10×	0.28	20 mm	1.0 μm	3.5 μm	355–620 nm
(b)	M Plan Apo NIR 5×	0.14	40 mm	2.0 μm	14.0 μm	480–1800 nm
(c)	M Plan Apo NIR HR 100×	0.70	2 mm	0.39 μm	0.56 μm	480–1800 nm

表 3.1 それぞれの実験配置における対物レンズのスペック表。対物レンズはミツトヨ社製のものを用いた。分解能および焦点深度は基準波長($\lambda = 550 \text{ nm}$)での値。

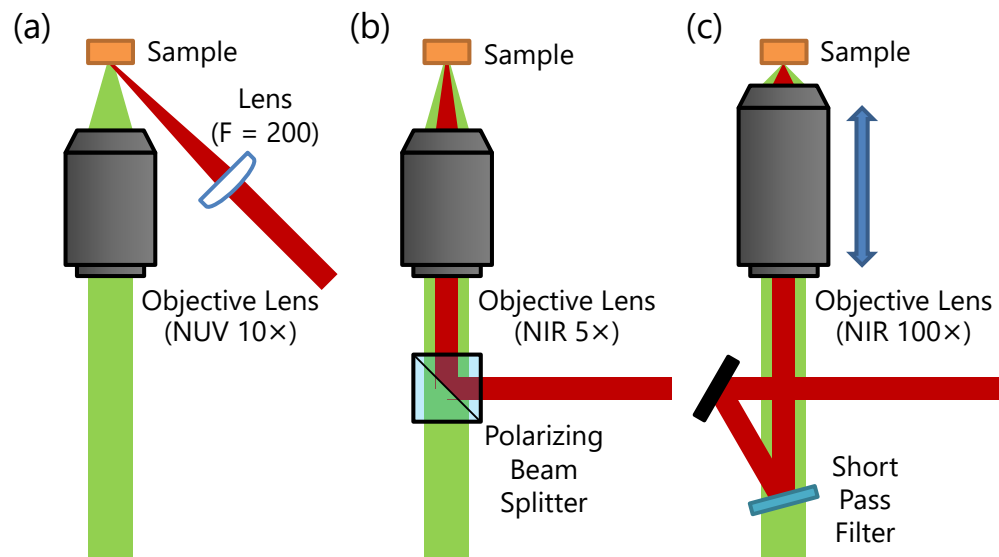


図 3.7 実験に利用した 3 通りの集光および検出の配置図。

3.4. 本章のまとめ

この章では実験試料と測定手法について述べた。最初に単結晶および薄膜試料の作製法を説明した。続いて、1光子励起と2光子励起の違いについて励起過程や励起キャリア分布の観点から議論した。最後に実験で用いた励起光・検出器・実験配置を説明した。本章以降の第4章から第6章までで用いた実験試料（括弧内に試料厚さ）・実験手法・励起光源・検出器・実験配置を表3.2にまとめておく。すべての実験は室温で行われた。

	実験試料	実験手法	励起光源	検出器	実験配置
第4章	MAPbBr ₃ 単結晶(2 mm)	TR-TPM	フェムト秒 レーザー	ストリーク カメラ	(c)
第5章	MAPbCl ₃ 単結晶(1 mm) 薄膜(200 nm)	1-PLE (1&2 photon)	フェムト秒 レーザー	窒素冷却 CCD アレイ	(a)
第6章	MAPbI ₃ 単結晶(1.5 mm) 薄膜(400 nm)	PLE (1 photon)	スーパーコ ンティニュ ム光源	窒素冷却 CCD アレイ	(b)

表 3.2 各章の実験試料・実験手法・励起光源・検出器・実験配置の組み合わせ。

第4章 ペロブスカイト単結晶におけるフォトンリサイクリング

4.1. 研究背景

第2章で述べたように、ペロブスカイト半導体の本質的な特性を明らかにするためには、単結晶試料を用いた研究が不可欠である。しかしながら、実際にペロブスカイト単結晶に対して時間分解発光測定を行うと、多結晶薄膜とは大きく異なる複雑な発光ダイナミクスが観測される[39,40]。

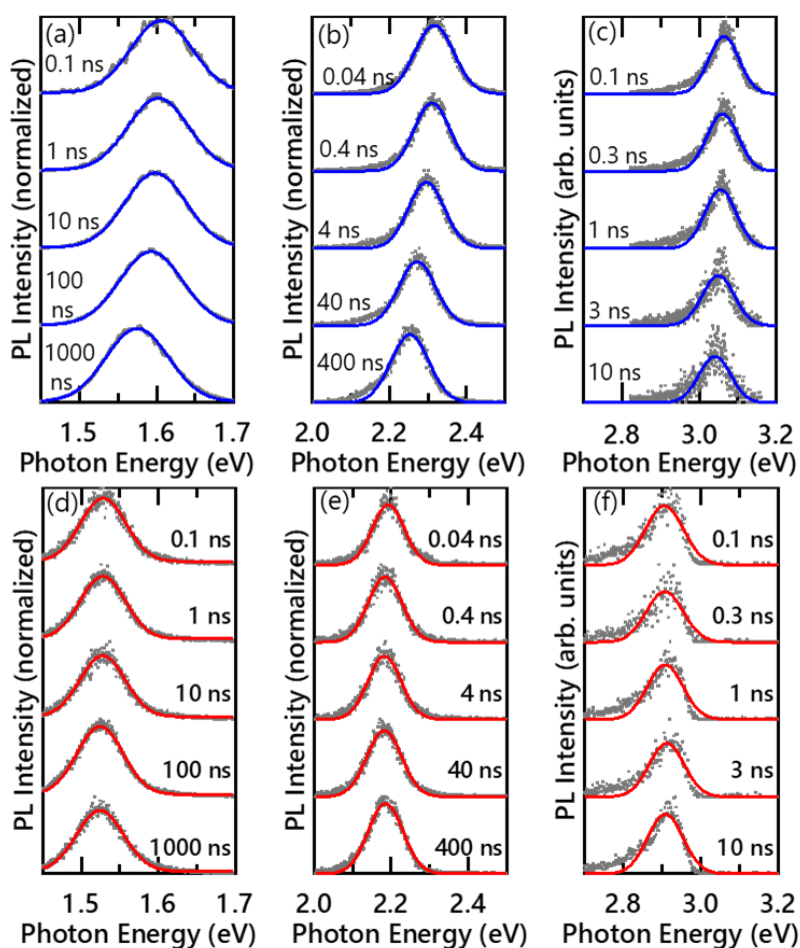


図 4.1 (a)(d)MAPbI₃ 単結晶[39]、(b)(e)MAPbBr₃ 単結晶[40]、(c)(f)MAPbCl₃ 単結晶の時間分解発光スペクトル。(a)(b)(c)が1光子励起(試料表面励起)、(d)(e)(f)が2光子励起(試料内部励起)に対応する。図の実線はそれぞれの発光スペクトルをガウシアンでフィッティングした曲線である。

第4章 ペロブスカイト単結晶におけるフォトンリサイクリング

図 4.1 に MAPbX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) 単結晶の時間分解発光スペクトルを示す。1 光子励起（試料表面励起）の場合、励起直後にはバンド端発光が観測されるが、時間経過とともに発光がレッドシフトした。一方 2 光子励起（バルク内部励起）の場合は励起直後から大きくレッドシフトした発光が観測され、その形状は時間変化しなかった。このような複雑な発光ダイナミクスは、試料内部で発光と再吸収を繰り返すフォトンリサイクリング効果を考えると説明できる[39,40]。フォトンリサイクリングが起こる時、発光の再吸収によって光キャリアが再生成されるため、観測される発光寿命やキャリア拡散長は、物質固有のものよりも長くなる。様々な励起条件における発光寿命の変化を実験的に検証することは、フォトンリサイクリング過程の理解につながり、太陽電池や発光ダイオードなどのデバイスの最適化に不可欠な情報を与える。

本章では、時間分解 2 光子励起発光顕微鏡分光を用いて得られた MAPbBr_3 単結晶の時空間分解発光スペクトルから、フォトンリサイクリングが発光ダイナミクスに与える影響を議論する。励起キャリア分布をコントロールしながら時間分解発光測定を行うことで、試料内部からの発光に対する再吸収の影響を明らかにし、発光寿命およびキャリア拡散に対するフォトンリサイクリングの影響について議論する。

4.2. 実験結果と考察

4.2.1. 発光スペクトルの励起深さ依存性

2 光子励起発光顕微鏡を用いることで励起キャリアの空間的な分布を変えながら時間分解発光測定を行った。図 4.2(a)は、異なる励起深さ d における励起直後の時間分解発光スペクトル（遅延時間： $t=0\text{ ns}$ に対応）を示している。 d は試料内部での励起光の焦点から試料表面までの距離を表している（詳しい決定方法は 3.3.3 節で述べた）。試料表面付近を励起する時（ $d=9.87\text{ }\mu\text{m}$ ）、発光ピークは約 2.28 eV に存在し、スペクトル形状は対称形であった。また、励起深さが増加するにつれて、発光ピークはレッドシフトした。さらに、発光スペクトルの高エネルギー側が削られていき非対称なスペクトルになった。このような発光スペクトルの励起深さ依存性は、以下で示すように発光の再吸収効果で説明することができる。

ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体は、強いバンド間遷移により大きな吸収係数を持ち、かつ吸収端に対して発光のストークスシフトはほとんどない[3,14,25]。したがって、光キャリアの輻射再結合によって放出された光は、試料内部から表面に向かって進む間に再吸収の影響を受ける（励起深さと再吸収効果の概念図を図 4.3 に示す）。特に、バンドギャップエネルギーを超えるエネルギーの光はより強く吸収される。Lambert-Beer の法則より、深さ d から試料表面に向かう光の透過スペクトルは、以下のように記述することができる。

$$\tilde{T}(E, d) = e^{-\alpha(E)d} \quad (4.1)$$

ここで、 $\alpha(E)$ は吸収係数を表し、 E は光子エネルギーを表す。次に、輻射再結合によって自然放出される光について考える。自然放出スペクトル $\gamma_{\text{spon}}(E)$ は、以下で示す van Roosbroeck-Shockley の関係式で与えられる[107]。

$$\gamma_{\text{spon}}(E) \propto n(E)^2 E^2 \alpha(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

ここで、 $n(E)$ 、 k_B および T はそれぞれ屈折率、ボルツマン定数および温度を表す。観測される発光スペクトルはブロードニング（熱広がりや不均質広がりなど）や再吸収の影響を受ける。これらを考慮すると発光スペクトルは次の式で書き表せる。

$$I_{\text{PL}}(E) \propto \iint_0^\infty \gamma_{\text{spon}}(\varepsilon) \rho(z)^2 \tilde{T}(\varepsilon, z) e^{-\left(\frac{E-\varepsilon}{\sigma}\right)^2} \frac{dz d\varepsilon}{\sqrt{\pi} \sigma^2} \quad (4.3)$$

ここで、 z 、 $\rho(z)$ 、 σ 、および ε は、それぞれ試料表面からの距離、キャリア密度分布、ブロードニングのガウス幅、および光子エネルギーである。なお、 MAPbBr_3 は室温では自由キャリアとして振る舞うので、発光強度は電子と正孔密度の積に比例する。また、電子と正孔密度は $\rho(z)$ に比例すると考える。キャリア密度分布は試料の厚さと比べると十分鋭いので、簡単のためにキャリア密度分布をディラックのデルタ関数で近似する。つまり、キャリア密度分布の重心（平均深さ δ とする）を用いて $\rho(z) \sim \delta_{\text{func}}(z - \delta)$ と近似する。この場合、式(4.3)は以下のように簡略化できる。

$$I_{\text{PL}}(E) \propto \int_0^\infty \gamma_{\text{spon}}(\varepsilon) \tilde{T}(\varepsilon, \delta) e^{-\left(\frac{E-\varepsilon}{\sigma}\right)^2} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\pi} \sigma^2} \quad (4.4)$$

図 4.2(a)に示した発光スペクトルを、式(4.4)を用いて数値的にフィッティングした。フィッティングパラメータは発光強度、 δ 、 σ の3つである。スペクトルは全て発光強度で規格化してプロットした。また、参考文献[24]から計算した自然放出および吸収スペクトルをフィッティングに用いた（図 4.2(b)に示す）。なお、吸収スペクトルでは低エネルギー領域（すなわち、2.29 eV 未満）において、アーバックエネルギーが 15 meV のバンドテール吸収を仮定している[25]。自然放出スペクトルのピークエネルギーは約 2.32 eV に位置する。この値は、 MAPbBr_3 単結晶の1光子励起下での発光スペクトルと一致

第4章 ペロブスカイト単結晶におけるフォトンリサイクリング

する[40]。また、図 4.2(a)に示した発光スペクトルのピーク位置は全て 2.32 eV からレッドシフトしている。これは再吸収の影響でバンドギャップより高エネルギーの光が試料表面まで到達しづらいことに起因する。

フィッティングによって得られたパラメータを図 4.2(c)にまとめて示す。平均深さ δ は、励起深さとともに直線的に変化する。ガウス幅 σ は、励起深さが浅いときほど大きい。これは、試料表面を励起した場合は再吸収の影響が小さく、高エネルギー側の光も試料表面から放出され、発光幅が広がったように見えると考えることができる。

再吸収の影響をより深く理解するために、平均深さ δ と励起深さ d との関係を導出する。まず、キャリア密度分布をガウス関数で近似する。

$$\rho(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}w^2} \exp\left(-\left(\frac{z-d}{w}\right)^2\right) \quad (4.5)$$

ここで、 w はキャリア密度分布のガウス幅である。平均深さ δ はキャリア密度分布の重心と定義した。そのため、以下の式で計算することができる。

$$\delta(d) = \frac{\int_0^\infty z\rho(z)dz}{\int_0^\infty \rho(z)dz} = d + \frac{w \exp\left(-\left(\frac{d}{w}\right)^2\right)}{\sqrt{\pi} \operatorname{erfc}\left(-\frac{d}{w}\right)} \quad (4.6)$$

なお、 $\operatorname{erfc}(z)$ は相補誤差関数（ガウシアンを積分した関数）である。実際には d を $a(d-d_0)$ に置き換えてフィッティングを行った（図 4.2(c)、破線）。得られたフィッティングパラメータは、 $a=1.3$ 、 $d_0=14 \mu\text{m}$ 、 $w=5.9 \mu\text{m}$ であった。励起深さ d が $20 \mu\text{m}$ 以上の領域では平均深さ δ は d に対して線形に変化することが分かった。

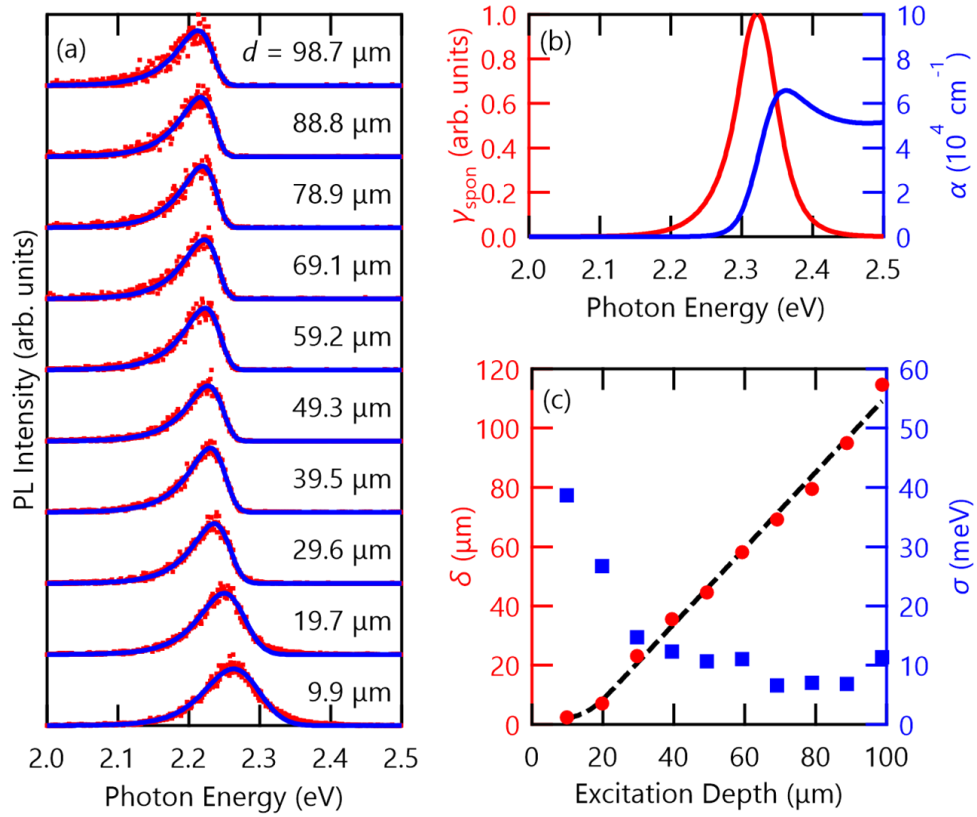


図 4.2 (a)励起直後の発光スペクトルの励起深さ依存性。図中に試料内部での励起光の焦点から試料表面までの距離(励起深さ d)を表す。点が実験データで、破線はそれらを式(4.4)でフィッティングした結果である。(b)フィッティングに用いた自然放出スペクトル γ_{spont} (赤)と吸収スペクトル α (青)。データは参考文献[24]のものを用いた。(c)フィッティングパラメータの励起深さ依存性。 δ は平均深さ(キャリア密度分布の重心)、 σ はガウス幅である。破線は式(4.6)によるフィッティング。Reprinted with permission from Ref. [41]. Copyright 2017 by the American Physical Society.

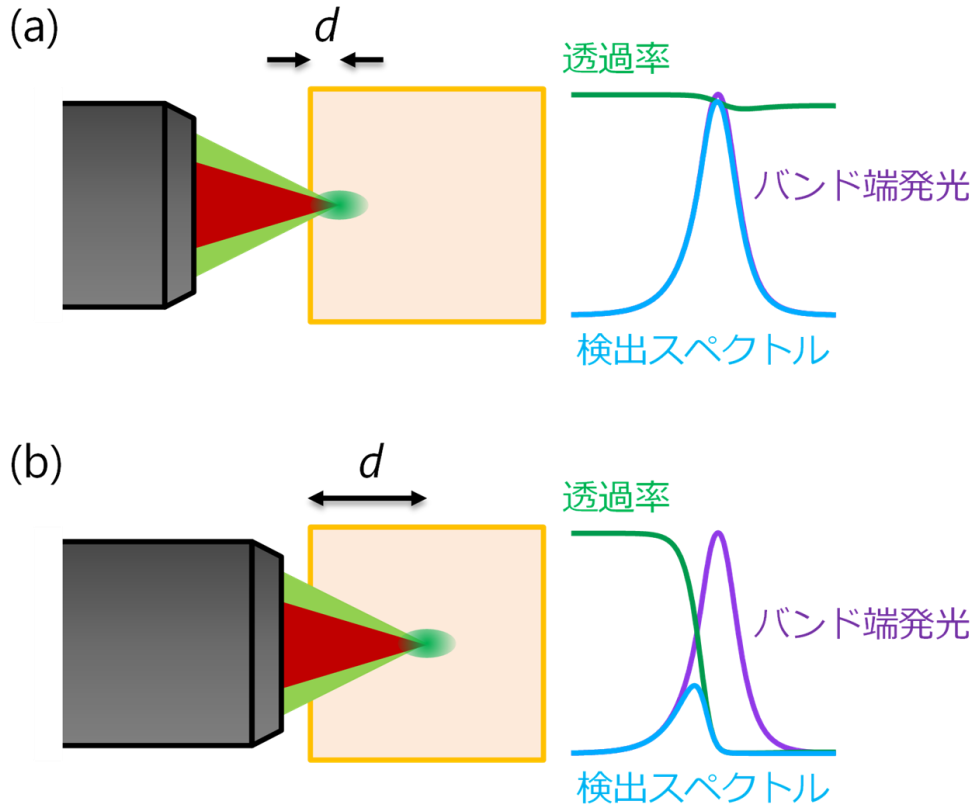


図 4.3 励起深さの違いと発光の再吸収効果によるスペクトル変化。(a)が試料表面励起（励起深さ d が短い場合）、(b)が試料内部励起（励起深さ d が長い場合）に対応する。試料内部で輻射再結合によって放出された光は、試料表面に到達するまでに試料自身によって再吸収され、最終的にレッドシフトした発光スペクトルが観測される。

4.2.2. 発光ダイナミクス of 励起深さ依存性

発光スペクトル形状の時間依存性を分析することにより、キャリア分布の時間変化を議論することができる。図 4.4(a)および(c)は、表面近傍励起($d = 9.9 \mu\text{m}$)および試料内部励起($d = 98.7 \mu\text{m}$)の場合の PL スペクトルの時間発展を示す。発光スペクトルのダイナミクスは、励起キャリア分布に依存する。表面近傍励起($d = 9.9 \mu\text{m}$)の場合、励起直後の発光ピーク（遅延時間 $t = 0 \text{ ns}$ ）は 2.28 eV であり、このピークは時間とともにレッドシフトする。この振る舞いは、図 4.1 で示した 1 光子励起下での発光ダイナミクスを良く再現している。キャリア分布の時間変化は、異なる遅延時間の発光スペクトル形状をフィッティングすることによって評価できる。表面励起の場合のフィッティングパラメータの遅延時間依存性を図 4.4(b)に示す。この図より、時間経過とともに平均深さ δ は増加し、ガウス幅 σ は減少することが分かる。この結果は、励起されたキャリアが試料表

面から内部領域に向かって拡散することを示唆している。

ここで、キャリア拡散による平均深さの時間発展を評価する。試料表面から内部領域に向かって等方的な3次元キャリア拡散が生じることを考慮すると、キャリア分布のガウス幅は次のように書き表せる。

$$w(t) = \sqrt{w_0^2 + 4Dt} \quad (4.7)$$

ここで、 w_0 、 D および t は、励起直後のキャリア分布のガウス幅、拡散係数および遅延時間である。表面励起の場合、式(4.6)に $d = 0$ を代入して式(4.7)と合わせることで、平均深さの時間発展を求めることができる。

$$\delta(t) = \frac{w(t)}{\sqrt{\pi}} = \sqrt{\frac{w_0^2 + 4Dt}{\pi}} \quad (4.8)$$

式(4.8)を用いて δ の時間変化をフィッティングした (図 4.4(b)、破線)。フィッティングの際、 $w_0 = 5.9 \mu\text{m}$ とした。フィッティングの結果、 $D = 18 \text{ cm}^2/\text{s}$ が得られた。アインシュタインの関係式 ($D = \mu k_B T / e$ 、 e は素電荷量) を用いることにより、室温でのキャリア移動度は $\mu = 710 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と推定される。なお、ここでの拡散係数およびキャリア移動度にはフォトンリサイクリングの影響が含まれているので、必ずしもこの材料固有の値に対応するものではない。フォトンリサイクリングが起これば拡散定数は過大評価されるが[108]、実デバイスの性能はフォトンリサイクリング効果を含む有効移動度によって決定されることを強調しておく。

試料内部励起の場合、図 4.4(c)に示すように、発光ピークのシフトはほとんど見られなかった。この振る舞いは、図 4.1 で示した2光子励起下での発光ダイナミクスを良く再現している。この挙動は、以下のメカニズムによって理解することができる。深さが d から Δd だけ変化した場合の透過率変化 ΔT は次のように書くことができる。

$$\Delta T = -\alpha e^{-\alpha d} \Delta d \quad (4.9)$$

d が大きい場合、 ΔT はゼロになる。この場合、キャリア分布が大きく変化しても透過スペクトルはほとんど変化しない。したがって、試料内部励起の場合には、キャリア拡散によってキャリア分布の変化が生じて発光スペクトルは変化しない。内部励起の場合のフィッティングパラメータの遅延時間依存性を図 4.4(d)に示す。確かに δ と σ の両方がほぼ一定になっていることが分かる。励起深さ d が大きくなると式(4.6)の第二項はゼロに近づく。これは d が十分に大きい場合、平均深さ δ がキャリア分布幅 $w(t)$ に依存しなくなり、キャリア拡散の影響を受けなくなることを意味している。

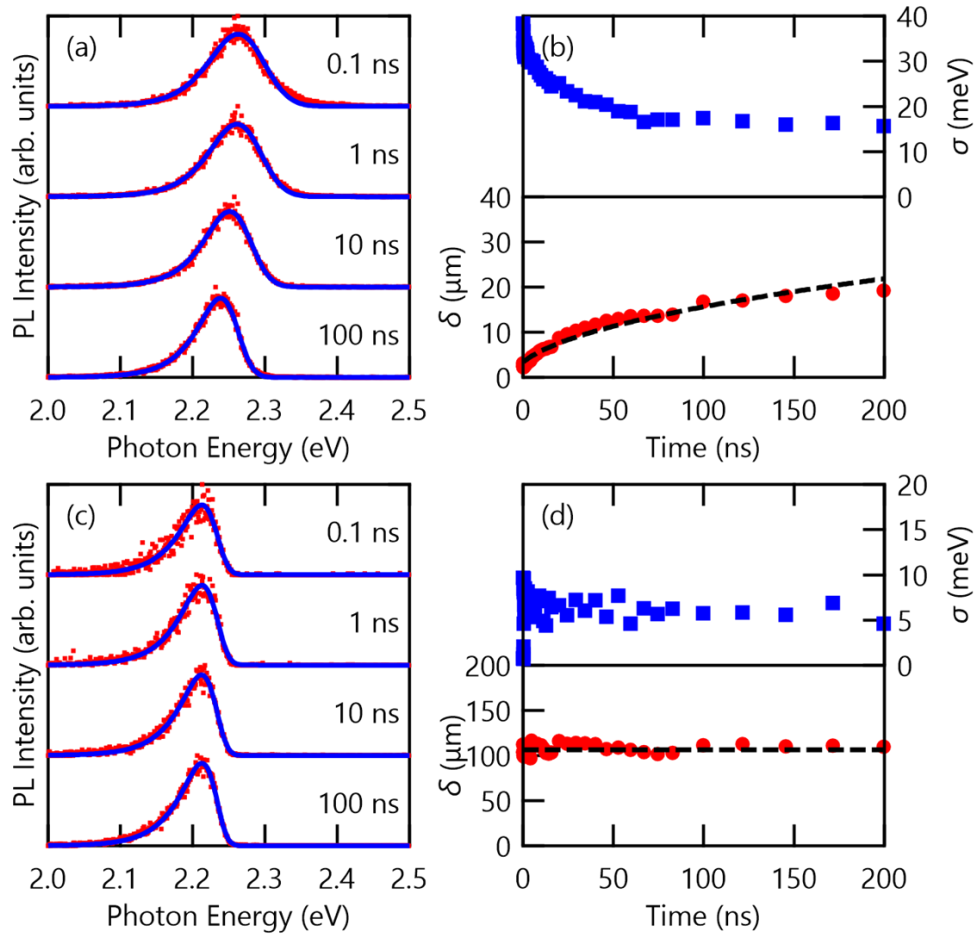


図 4.4 (a)表面近傍励起 ($d = 9.9 \mu\text{m}$) での時間分解発光スペクトル (上から遅延時間 $t = 0.1, 1, 10, 100$ ns)。 (b)表面近傍励起の場合のフィッティングパラメータの遅延時間依存性。 δ は平均深さ (キャリア密度分布の重心)、 σ はガウス幅である。破線は式(4.8) によるフィッティング結果である。 (c)試料内部励起 ($d = 98.7 \mu\text{m}$) での時間分解発光スペクトル (上から遅延時間 $t = 0.1, 1, 10, 100$ ns)。 (d)試料内部励起の場合のフィッティングパラメータの遅延時間依存性。破線は補助線である。 Reprinted with permission from Ref. [41]. Copyright 2017 by the American Physical Society.

4.2.3. 発光寿命の励起深さ依存性

光キャリアダイナミクスについてより深い理解を得るために、発光減衰曲線の励起深さ依存性を図 4.5(a)に示す。発光減衰曲線は、各遅延時間の発光スペクトルを 2.0 eV から 2.6 eV の範囲でスペクトル積分することによって得た。発光スペクトル全体を積分するため、この発光減衰曲線は発光の再吸収効果も含まれたものとなっている。図から

分かるように、発光強度は時間に対して非指数関数的に減少する。キャリア拡散が起こる場合、発光減衰は非指数関数的になる[39,40]。これまでの研究では、発光再結合ダイナミクスは、キャリア拡散を含むレート方程式を用いて計算されている[40]。ただし、このモデルは 1 ns 程度までの速い時間範囲でのみ成り立つ。遅い時間領域ではフォトンリサイクリング効果によって発光減衰が遅くなるため、発光ダイナミクスはより複雑になる。非指数関数的減衰の発光寿命を評価するために、拡張指数関数（式(4.10)）で発光減衰曲線をフィッティングし、実効発光寿命（式(4.11)）を決定する。

$$f(t) = A \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (4.10)$$

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (4.11)$$

ここで、 $\Gamma(z)$ はガンマ関数である。実効発光寿命の平均深さ δ 依存性を図 4.5(b)に示す。図からも明らかのように δ が増加するにつれて、発光寿命が長くなっている。この長寿命化の原因としてフォトンリサイクリング効果を考えることができる。以降ではフォトンリサイクリングの影響についてモデルを立てて解析・考察を行う。

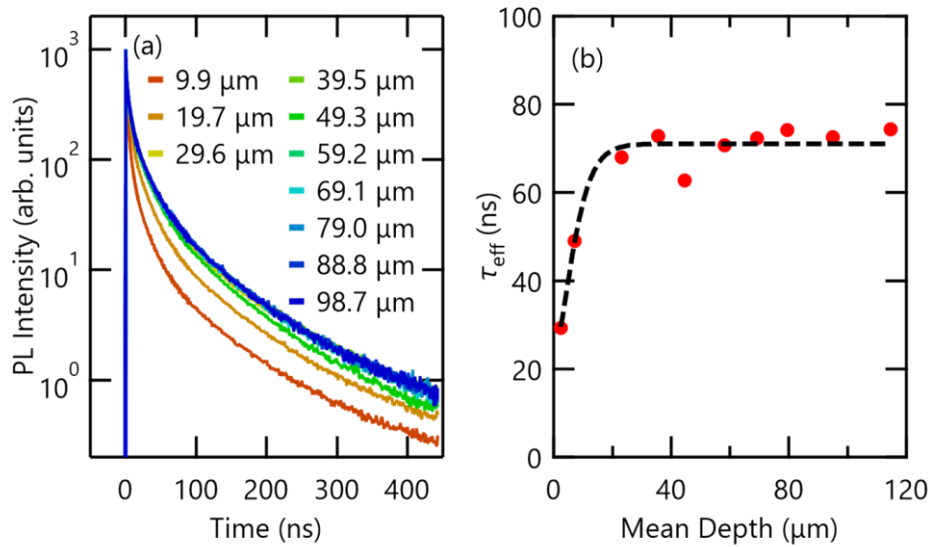


図 4.5 (a)発光減衰曲線の励起深さ依存性。(b)実効発光寿命 τ_{eff} の平均深さ（キャリア密度分布の重心）依存性。実効発光寿命は拡張指数関数を用いたフィッティングから求めた。破線はフォトンリサイクリングモデル（式(4.21)）によるフィッティング結果。

Reprinted with permission from Ref. [41]. Copyright 2017 by the American Physical Society.

4.2.4. フォトンリサイクリングモデル

発光寿命におけるフォトンリサイクリング効果を定量的に解析するために、キャリア拡散・再結合、発光の伝播・再吸収を考慮した簡単なモデルを示す。まず、フォトンリサイクリングなしの場合の発光寿命 τ_0 を考える。励起されたキャリアは、輻射再結合か非輻射再結合によって緩和する。したがって、以下の関係が成り立つ。

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \quad (4.12)$$

ここで、 τ_R と τ_{NR} はそれぞれ、輻射再結合寿命と非輻射再結合寿命である。なお、一般的には輻射再結合寿命はキャリア密度に依存するが、ここでは一定とみなして考える。発光効率を考える指標の一つに内部量子効率がある。内部量子効率 Φ_{PL} は励起されたキャリアのうち輻射過程を経て緩和するものの割合を表すので、輻射再結合寿命と非輻射再結合寿命を用いて次のように書き表せる。

$$\Phi_{PL} = \frac{\frac{1}{\tau_R}}{\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}} = \frac{\tau_0}{\tau_R} \quad (4.13)$$

なお、似た指標として外部量子効率が存在するが、こちらは内部量子効率に試料のジオメトリなどで決まる発光の取り出し効率を掛け算したものである。

次に、再吸収効果について考える。まず、自然放出スペクトルに対する実効吸収係数 α_i を定義する。これは自然放出によって放射された光が感じる吸収係数の平均値である。つまり、以下のような積分計算をすることで求めることができる。

$$\alpha_i = \frac{\int_0^\infty \alpha(E) \gamma_{\text{spon}}(E) dE}{\int_0^\infty \gamma_{\text{spon}}(E) dE} \quad (4.14)$$

この時、試料内部で自然放出された光が再吸収されるまでに進める距離（光伝搬長）は $L_\alpha \equiv 1/\alpha_i$ と定義できる。図 4.2(b) のデータから $L_\alpha = 0.34 \mu\text{m}$ と求まった。 L_α を用いることで、自然放出された光のうち再吸収される光の割合 η_α を次のように計算できる。

$$\eta_\alpha = \frac{\int_0^\infty (1 - e^{-\alpha(E)L_\alpha}) \gamma_{\text{spon}}(E) dE}{\int_0^\infty \gamma_{\text{spon}}(E) dE} \quad (4.15)$$

図 4.2(b) のデータから、 $\eta_\alpha = 0.54$ と求まった。発光と吸収とのストークスシフトが小さ

いため、自然放出された光のうち半分以上が再吸収されることが分かる。

フォトンリサイクリングは、励起されたキャリアが再結合して光を放出し、試料内部を伝搬した光が再吸収されて再びキャリアを励起するという過程を 1 サイクルとして起こる現象である (図 4.6 に概念図を示す)。一つの電子-正孔対は、1 個の光子によって励起されると仮定すると、フォトンリサイクリングの 1 サイクル分に寄与する光子の割合 η_{PR} は次のように書ける。

$$\eta_{PR} = \Phi_{PL}\eta_{\alpha} \quad (4.16)$$

続いて、平均深さ δ でキャリア励起した際に、発光が試料表面に達するまでに何度フォトンリサイクリングされかについて考える。キャリアは試料内部を拡散した後に輻射再結合して光を放出する。3 次元的な拡散の場合、拡散長 L_D は次の式で与えられる。

$$L_D = \sqrt{6D\tau_0} \quad (4.17)$$

ここで、 D は拡散係数である。放出された光は光伝搬長 L_{α} だけ試料内を伝播した後に、再吸収されキャリアを励起する。このサイクルが試料表面に達するまでに繰り返されるとすると、平均深さ δ の時のフォトンリサイクリング回数は次のように近似できる。

$$N_{PR} = \frac{\delta}{\sqrt{L_D^2 + L_{\alpha}^2}} \quad (4.18)$$

フォトンリサイクリングが N_{PR} 回起こる場合、輻射再結合レートは以下のように変化する。

$$\frac{1}{\tau_R} \rightarrow \frac{1}{\tau_R} (\eta_{PR})^{N_{PR}} \quad (4.19)$$

一方、非輻射再結合過程は 1 サイクルごとに存在するので、非輻射再結合レートも以下のように変化する。

$$\frac{1}{\tau_{NR}} \rightarrow \sum_{j=0}^{N_{PR}} \frac{(\eta_{PR})^j}{\tau_{NR}} = \frac{1}{\tau_{NR}} \frac{(1 - (\eta_{PR})^{N_{PR}+1})}{(1 - \eta_{PR})} \quad (4.20)$$

以上をまとめるとフォトンリサイクリングを含めた発光寿命は次のように書き表せる。

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{R}}} (\eta_{\text{PR}})^{N_{\text{PR}}} + \frac{1}{\tau_{\text{NR}}} \frac{1 - (\eta_{\text{PR}})^{N_{\text{PR}}+1}}{1 - \eta_{\text{PR}}} = \frac{1}{\tau_{\infty}} + \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_{\infty}} \right) \exp \left(-\frac{\delta}{L_{\text{PR}}} \right) \quad (4.21)$$

なお、 τ_{∞} と L_{PR} は次のように定義した。

$$\tau_{\infty} = \tau_{\text{NR}}(1 - \eta_{\text{PR}}) \quad (4.22)$$

$$L_{\text{PR}} = \frac{\sqrt{L_D^2 + L_a^2}}{\ln \left(\frac{1}{\eta_{\text{PR}}} \right)} \quad (4.23)$$

τ_{∞} は $\delta \rightarrow \infty$ の時の発光寿命(フォトンリサイクリングが無限回起こる場合)に対応する。また、 $\delta \rightarrow 0$ のときはフォトンリサイクリングなしの発光寿命と一致する ($\tau_{\text{eff}} \rightarrow \tau_0$)。式(4.21)を用いることで実効発光寿命の平均深さ依存性を議論することができる。

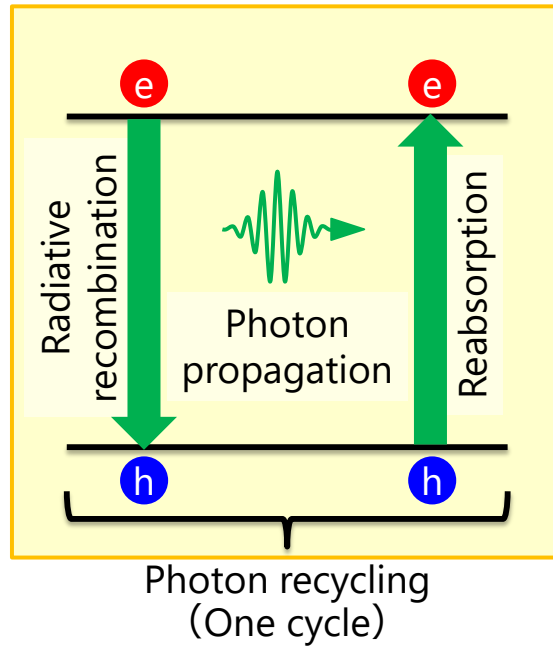


図 4.6 フォトンリサイクリング (1 サイクル) の発光吸収過程。

4.2.5. フォトンリサイクリング効果と内部量子効率

フォトンリサイクリングモデルに基づき、式(4.21)を用いて実効発光寿命の平均深さ依存性をフィッティングした（図 4.5(b)、破線）。結果、フィッティングパラメータとして $\tau_{\infty} = 71 \text{ ns}$ 、 $\tau_0 = 20 \text{ ns}$ 、 $L_{PR} = 4.2 \text{ }\mu\text{m}$ を得た。 τ_{∞} はフォトンリサイクリングなしの発光寿命 τ_0 よりも長くなっている。この結果は、実効深さが増加するにつれてフォトンリサイクリングによって発光の長寿命化が起こることを示している。また、 τ_{∞} の値はペロブスカイト薄膜[109,110]における発光寿命の典型的な値に対応している。これは、ペロブスカイト薄膜の長い発光寿命は、フォトンリサイクリング効果によるものであることを示唆している。実際に、太陽電池デバイス上で発光および光電流の空間分解測定を行った結果、フォトンリサイクリングによって太陽電池デバイスの光電流およびキャリア拡散長の増加が起こることが示されている[111]。本論文の実効発光寿命の測定から、実効的なキャリア拡散長はフォトンリサイクリング効果によって伸びていることがわかる。時空間分解発光分光によって、フォトンリサイクリングによる発光寿命の向上が、表面効果のような外因性のものではなく、本質的な効果であることを明らかにした。

さらに、フォトンリサイクリングモデルから内部量子効率を求めることができる。式(4.12)、(4.13)、(4.16)、(4.22)を用いると内部量子効率は次のように書き表せる。

$$\Phi_{PL} = \frac{\tau_{\infty} - \tau_0}{\tau_{\infty} - \eta_{\alpha} \tau_0} \quad (4.24)$$

この式に $\tau_{\infty} = 71 \text{ ns}$ 、 $\tau_0 = 20 \text{ ns}$ 、 $\eta_{\alpha} = 0.54$ を代入すると、 $\Phi_{PL} = 0.85$ となった。 Φ_{PL} の高い値は、ペロブスカイトナノ粒子や薄膜に関する以前の報告[33,108,112]と一致する。ナノ粒子の高い発光効率とは対照的に、バルク単結晶では低い外部量子効率が報告されている[113]。本論文の結果から、強い再吸収のためにバルク単結晶では外部量子効率は下がると考えられる。ペロブスカイト半導体の高い内部量子効率は、この材料が太陽電池、発光ダイオード、およびレーザーなどの光電変換デバイスとして高いポテンシャルを有することを意味している。

4.3. 本章のまとめ

第4章では時間分解2光子励起発光顕微分光を用いて、 MAPbBr_3 単結晶の時空間分解発光ダイナミクスを議論した。実験結果から、発光スペクトル形状および発光減衰ダイナミクスが励起キャリアの空間的分布に依存することを見出した。励起深さが増加するにつれて、発光のピークはレッドシフトし、発光寿命は長くなった。さらに、表面近傍励起の場合、発光ピークは時間と共にレッドシフトした。これらの結果は、自由キャリアの拡散とフォトンリサイクリング効果を含む単純なモデルによって十分に説明することができた。これらのデータは、フォトンリサイクリングがペロブスカイト材料の発光ダイナミクスにおいて重要な役割を果たすことを明確に示している。また、厚いペロブスカイト単結晶の発光ダイナミクスを理解するためには、キャリアの空間的分布と再吸収効果を考慮しなければならないことが分かった。ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体は、高い内部量子効率を持つため、光電変換デバイスとして高いポテンシャルを有することが明らかになった。

第5章 ワイドギャップペロブスカイト単結晶 の励起子発光

5.1. 研究背景

MAPbI₃およびMAPbBr₃単結晶では、励起された自由キャリアが高効率に輻射再結合し、ストークスシフトのないバント端発光が試料自身に強く再吸収され、これが高効率なフォトンリサイクリングにつながっていた[39–41]。一方で、バンドギャップのより大きなペロブスカイト半導体 MAPbCl₃[68]の吸収スペクトルには非常に鋭いピークが現れており、これは他のワイドギャップ半導体と同様に、室温でも励起子とその光学特性を支配することを示している[114]。半導体材料には大きく分けて無機バルク結晶と有機分子材料の2種類が存在する。一般に、無機バルク結晶の励起子発光は室温ではほとんど観測されず、有機分子材料では発光効率は高いがストークスシフトは大きくなる。そのため、これまで室温での励起子発光のフォトンリサイクリングは無機および有機半導体において報告されていない。しかしながら、有機無機ハイブリッド材料であるペロブスカイトは、室温でもストークスシフトのない高効率な発光を示すため、励起子発光のフォトンリサイクリングが起こりうる。特に、図 4.1 でも示したように、MAPbCl₃単結晶の発光ダイナミクスは、自由キャリア系かつフォトンリサイクリングを起こすMAPbI₃単結晶やMAPbBr₃単結晶と類似している。すなわち、励起子発光のフォトンリサイクリングが MAPbCl₃ のバンド端光学特性に及ぼす影響を明確にする必要がある[111, 115–118]。

第 5 章では、1 光子励起および 2 光子励起を用いた発光励起分光 (1-PLE および 2-PLE) によって明らかになった MAPbCl₃単結晶の光学応答について議論する。1-PLE および 2-PLE から得られたデータは、光学的に厚い単結晶において試料内部から放出される発光が再吸収の影響を強く受けることを明確に示している。光励起キャリアの空間分布と再吸収の影響を考慮してデータを解析することで、MAPbCl₃単結晶の 1 光子および 2 光子吸収係数を求めた。得られた 1 光子吸収スペクトルから、MAPbCl₃が直接ギャップ半導体であり、バンドギャップが 3.15 eV、励起子束縛エネルギーが 41 meV となることを明らかにした。ストークスシフトを伴わない高効率の発光は、励起子発光および再吸収による強いフォトンリサイクリングを可能にする。

光学実験は、MAPbCl₃単結晶および薄膜を用いて室温で行った。サンプルの準備と実験のセットアップの詳細は、第 3 章に記述した。

5.2. 実験結果と考察

5.2.1. 2次元発光励起スペクトルマップ

MAPbCl₃単結晶の2次元PLEスペクトルマップを図5.1に示す。(a)が1光子励起PLE (1-PLE)、(b)が2光子励起PLE (2-PLE)に対応する。 E_1 は1-PLEの励起エネルギーに対応し、 E_2 は2-PLEの励起エネルギーに対応する。1光子励起と2光子励起とで比較できるように(b)では縦軸として $2E_2$ を採用している。図からも明らかなように、1-PLEと2-PLEとで異なる振る舞いを示している。以降では、これら2次元PLEマップを詳細に解析することでMAPbCl₃のバンド端光学特性について議論する。

ここで、PLE測定のポイントを簡単に述べておく。図中の1-PLEで対角線上に現れるラインは励起光の散乱である。PLE測定においては励起光の散乱をいかに小さく抑えるかが一つの課題となる。特に、1-PLEでは励起光のエネルギーと発光のエネルギーが同じエネルギー領域になるので、発光スペクトル全体を取得するためにはショートパスフィルターやロングパスフィルターを使うことはできない（なお、2-PLEの場合はショートパスフィルターで容易に励起光の散乱をカットすることができる）。この場合、偏光子を使うことで励起光の散乱をカットすることができる。ただし、試料表面のラフネスが悪いと散乱光の偏光が不規則に回ってしまい、偏光子では全てカットできなくなる。つまり、表面が均一で綺麗な試料を用意することが重要になる。

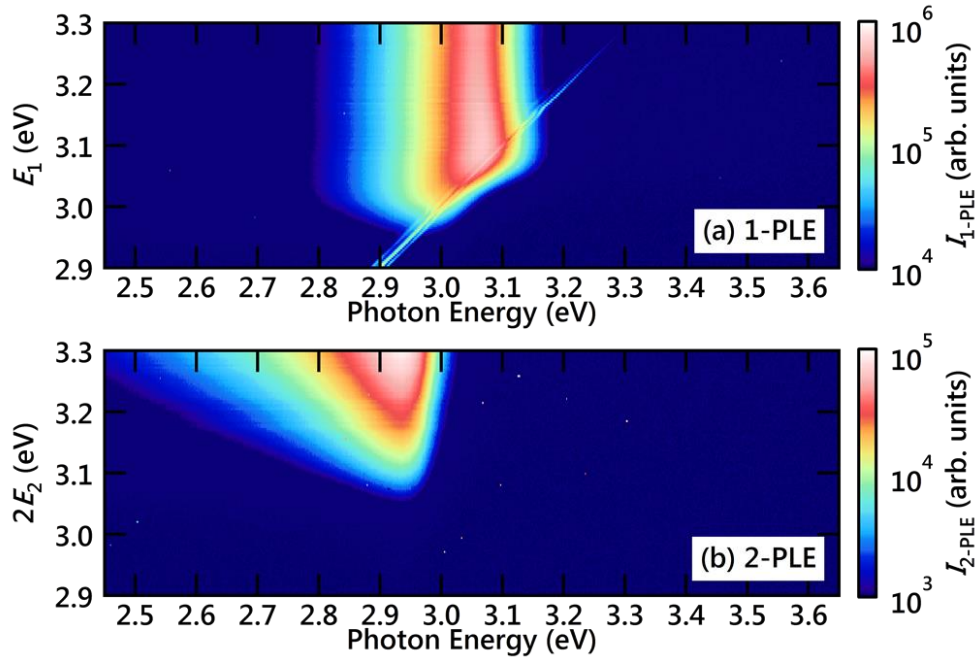


図5.1 MAPbCl₃単結晶の(a) 1-PLE および(b) 2-PLE スペクトルマップ。 E_1 は1光子励起エネルギー、 E_2 は2光子励起エネルギーである。Ref. [43] (Licensed under CC BY 4.0)

5.2.2. 1 光子発光スペクトルの励起エネルギー依存性

図 5.1(a)から 5 種類の励起エネルギー($E_1 = 2.99 \sim 3.11$ eV)で切り出した 1 光子励起発光スペクトル(1-PL)を図 5.2(a)の赤色の点で示す。励起エネルギーは、MAPbCl₃ 単結晶のバンドギャップ近傍なので 1 光子吸収が支配的であると考えられる。比較のため、 $E_1 = 3.50$ eV の場合の薄膜の発光スペクトルを青色の線で示した。励起エネルギーが 3.11 eV 以上の場合に単結晶から得られた発光スペクトルは、3.06 eV にピークを示し、薄膜とほぼ同等であった。一方、励起エネルギーが 3.11 eV 未満のとき、発光スペクトルは励起エネルギーに従ってレッドシフトした。このエネルギー領域では励起光は結晶中に深く侵入する。そのため発光スペクトルを理解するためには光励起されたキャリアの空間分布を考慮する必要がある。光学的に厚い単結晶の場合、試料内部からの発光は結晶自体によって再吸収される[39–41]。1 光子励起下で光励起されたキャリアの分布 $n_1(z)$ は式(3.1)で示したように以下のように表される[105]。

$$n_1(z) = \frac{\alpha_1 I_1 \Delta t_1}{E_1} e^{-\alpha_1 z} \quad (5.1)$$

ここで、 I_1 は励起光密度、 Δt_1 は励起光のパルス幅、 E_1 は励起光子のエネルギー、 α_1 は E_1 における吸収係数（つまり、 $\alpha_1 = \alpha(E_1)$ ）である。バンド端近傍の励起エネルギーでは E_1 が小さくなるにつれて α_1 も小さくなる。ゆえに、励起光の侵入長($\equiv 1/\alpha_1$)は長くなり、奥深くまでキャリアが励起され、再吸収の影響も大きくなる（模式図を図 5.3 に示す）。

上記の解釈を検証するために、薄膜試料についても同様の測定を行った。薄膜試料の膜厚は 200 nm であり、再吸収の影響は無視できるほど薄いと考えられ、発光スペクトル形状の励起エネルギー依存性も小さいと予想される。図 5.2(b)に薄膜試料のバンド端近傍励起時($E_1 = 3.08 \sim 3.20$ eV)の発光スペクトルを赤色の点で示す。薄膜試料の場合、励起光の散乱がスペクトル上に強く表れる。一般に、短波長になるほどレイリー散乱は強くなるため、ワイドギャップな半導体では試料の表面散乱の影響も大きくなる。一方で、本論文で用いた単結晶試料では、図 5.2(a)からも明らかなように、励起光の散乱はかなり小さく抑えられている。表面の綺麗な試料を用いることで励起光の散乱を抑え、物質本来の性質により深く迫ることが可能となる。比較のために $E_1 = 3.50$ eV の発光スペクトルを図 5.2(b)に青色の線で示した。単結晶の時とは対照的に、薄膜の発光スペクトル形状は励起エネルギーにほとんど依存していない。この結果は、MAPbCl₃ の発光スペクトル幅が、不純物や欠陥のような外因的要因による広がりではなく、本質的なものであることを示している[44,119]。さらに、励起エネルギーが高い場合でも発光スペクトルのピークおよび高エネルギー側のテールが変化していないので、ホットキャリア発光はないことが分かる。これらの発光は全てバンド端近傍の励起子発光であるといえる。

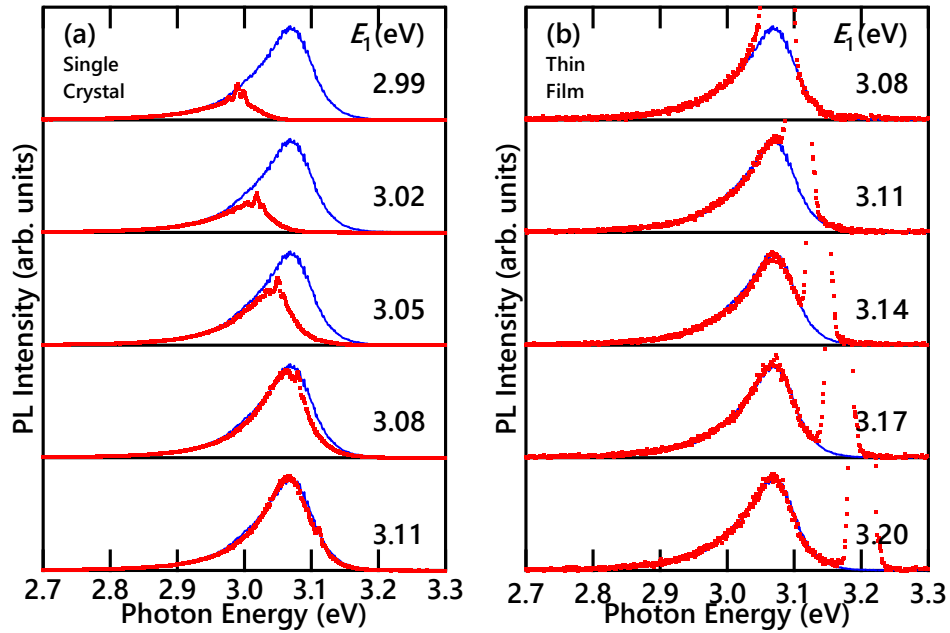


図 5.2 MAPbCl₃ のバンド端近傍の励起エネルギーでの(a)単結晶および(b)薄膜の 1 光子励起発光スペクトル(1-PL)。それぞれのスペクトルに対応する励起エネルギー E_1 を図中に示している。比較のために、 $E_1 = 3.50$ eV 励起での薄膜の発光スペクトルを青色の曲線で示した。Ref. [43] (Licensed under CC BY 4.0)

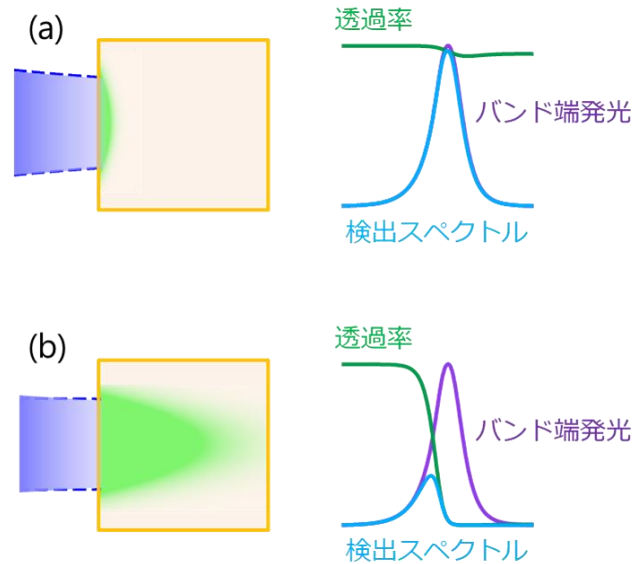


図 5.3 1 光子励起下での MAPbCl₃ 単結晶の励起キャリア分布と再吸収効果。(a)がバンド端以上での励起（吸収係数大）、(b)がバンド端より少し低いエネルギーでの励起（吸収係数小）に対応する

5.2.3. 2光子発光スペクトルの励起エネルギー依存性

次に、2光子励起発光スペクトル(2-PL)の励起エネルギー依存性について議論する。5つの異なる2光子励起エネルギー($E_2 = 1.52 \sim 1.64$ eV)について図 5.1(b)から切り出した発光スペクトルを図 5.4(a)に示す。これらの2光子励起エネルギーは、MAPbCl₃単結晶のバンドギャップのほぼ半分の値である。そのため、2光子吸収過程によってキャリアの実励起が起こっていると考えられる。図の2-PLは、2.93 eVにピークを示す。これは1-PLのピーク位置から比べてかなりレッドシフトしている(図 5.2 参照)。また、図 5.4(a)から、2-PLの形状は2光子励起エネルギーに依存しないことが分かる。式(3.2)で示したように、2光子励起下では励起キャリアの分布 $n_2(z)$ は次のように書き表せる[105]

$$n_2(z) = \frac{\beta_2 I_2^2 \Delta t_2}{2E_2(\beta_2 I_2 z + 1)^2} \sim \frac{\beta_2 I_2^2 \Delta t_2}{2E_2} \quad (5.2)$$

ここで、 I_2 、 Δt_2 、 E_2 はそれぞれ励起光密度、励起光のパルス幅、励起光子エネルギーに相当する。 β_2 は励起エネルギー E_2 の時の二光子吸収係数である。2光子励起下では、試料表面から裏面まで全域が励起される。したがって、結晶内部から放出される発光の寄与は大きく、観測される発光スペクトルは再吸収の影響を大きく受ける。再吸収効果を含む1-PLおよび2-PLスペクトルは、以下の式で表すことができる。

$$I_{k-PL}(E) = \xi \gamma_{\text{spon}}(E) \int_0^L n_k(z) e^{-\alpha(E)z} dz \quad (5.3)$$

ここで、試料の厚さを L 、発光エネルギーを E 、自然放出スペクトルを $\gamma_{\text{spon}}(E)$ 、 ξ を発光効率や検出効率などを含めた比例係数とした。式(5.3)と図 5.4(a)の結果を組み合わせると、2光子励起キャリア分布 $n_2(z)$ は E_2 に依存しないことを示している。これは $\beta_2 I_2$ が十分小さく、式(5.2)右辺の近似が成り立つことを意味している。この時、各励起エネルギー E_2 について、キャリアは試料全体にわたって均一に励起されている。

再吸収の影響を理解するために、単結晶から得られた2-PLスペクトルを薄膜から得られたものと比較する。5つの異なる励起エネルギー($E_2 = 1.52 \sim 1.64$ eV)の時の薄膜の2-PLスペクトルを図 5.4(b)に示す。薄膜のスペクトル形状も励起エネルギー E_2 に依存していない。しかし、ここでの発光ピークエネルギー(3.06 eV)は1-PLものとも一致している。薄膜の厚さは200 nmなので、1光子励起と2光子励起のどちらでも試料全体を均一に励起することになる。そのため、励起キャリア分布もほとんど同じとなり、再吸収の影響も同等のものとなる。その結果、薄膜では1-PLと2-PLが一致したといえる。薄膜と単結晶とで再吸収の影響の違いの模式図を図 5.5 に示す。空間的な奥行きの違いが再吸収効果の違いをもたらしている。

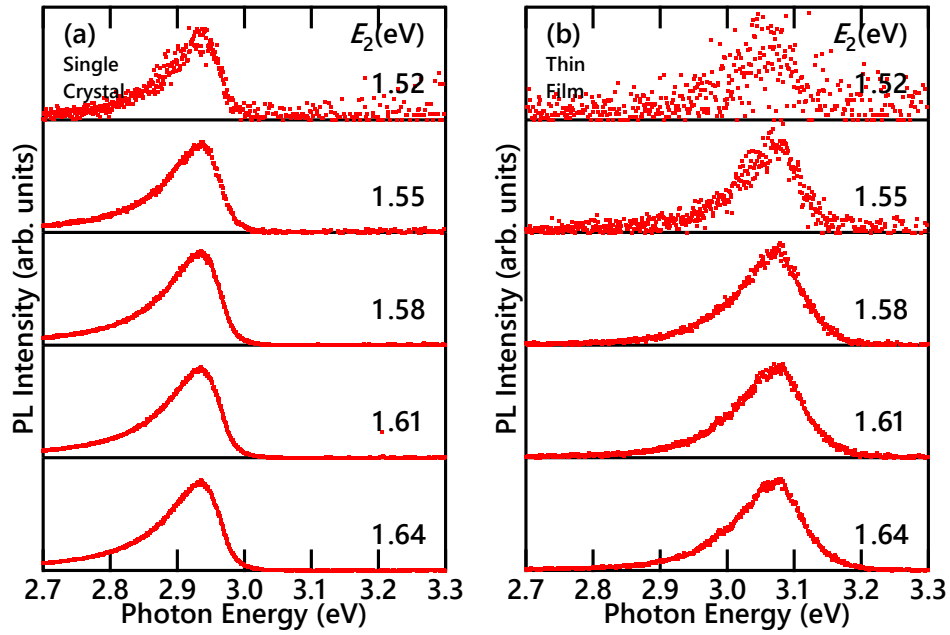


図 5.4 MAPbCl₃ のバンド端近傍の励起エネルギーでの(a)単結晶および(b)薄膜の 2 光子励起発光スペクトル(2-PL)。それぞれのスペクトルに対応する励起エネルギー E_2 を図中に示している。Ref. [43] (Licensed under CC BY 4.0)

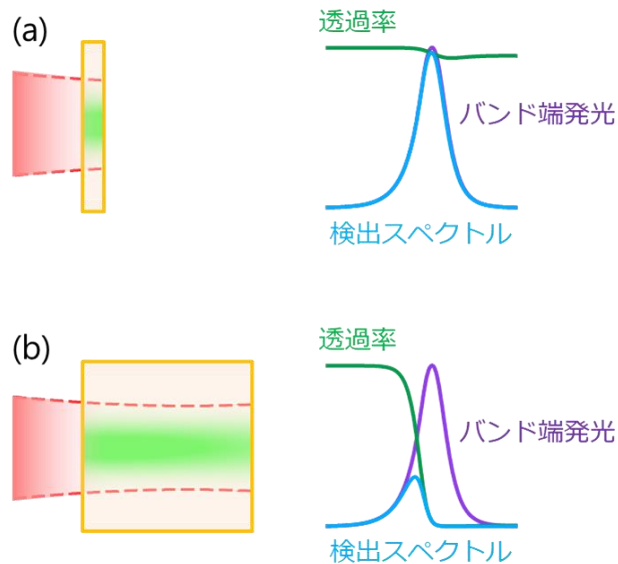


図 5.5 2 光子励起下での MAPbCl₃ の(a)薄膜および(b)単結晶の励起キャリア分布と再吸収効果。空間的な奥行きの違いが再吸収効果の違いをもたらす。

5.2.4. 発光励起スペクトルの検出エネルギー依存性

これまでは図 5.1 を横方向に切り出したスペクトルについて議論した。ここでは図 5.1 を縦方向に切り出したスペクトル（つまり PLE スペクトル）について議論する。この議論から異なる検出エネルギー E_0 （試料表面から放出された発光）に対する再吸収効果の違いを分析することができる。5 つの異なる検出エネルギー(2.99 ~ 3.11 eV)に対して図 5.1(a)を縦方向に切り出して得た 1-PLE スペクトルを図 5.6(a)に示す。横軸は 1 光子励起エネルギー E_1 である。スペクトルの強度は $E_1 = 3.2$ eV で規格化している。挿入図には 1-PL に対して検出エネルギーの位置を矢印で示している。検出エネルギーが励起エネルギーと一致する点で 1-PLE に鋭いピークが表れるが、これは励起光の散乱である。

図 5.1(a)を見ると、検出エネルギーが低くなるにつれて 1-PLE スペクトルの立ち上がりがレッドシフトしているように見える。これも励起光の侵入長の変化に伴う光励起キャリアの空間分布の変化で説明できる。このような現象は厚い単結晶試料の透過スペクトルを測定する場合にもみられる[16,40,98]。光学的に厚い単結晶試料で測定した PLE スペクトルを解析する場合は、発光の再吸収効果も考慮して解析する必要がある。また、検出エネルギーが低くなるにつれて $E_1 = 3.1$ eV 付近に見られるピーク構造が PLE スペクトルから消失する。これは以下に示すように発光の再吸収効果を考慮することで説明できる。再吸収効果を考慮した厚い結晶の 1-PLE の強度 I_{1-PLE} は次の式で記述できる（具体的な導出は 5.2.6 節で行う）。

$$I_{1-PLE}(E_0, E_1) \propto \frac{\alpha_1}{E_1(\alpha_0 + \alpha_1)} \quad (5.4)$$

ここで α_0 は検出エネルギー E_0 に等しい光子エネルギーに対する 1 光子吸収係数である（つまり $\alpha_0 = \alpha(E_0)$ ）。 α_1 が α_0 よりもはるかに大きい場合、 $\alpha_1/(\alpha_1 + \alpha_0) \rightarrow 1$ となるので PLE 強度は E_1 に依存しなくなる。これは、 α_0 が小さい場合（検出エネルギーを低エネルギー側に設定する時）、それよりも α_1 が高い領域では PLE 強度が飽和することを意味する。その結果、3.1 eV 付近に見られるピーク構造が消失する。このように直接遷移型半導体で強い吸収が存在する場合、厚膜の試料では PLE スペクトルが大きく変化する。また、励起子による強い吸収ピークを PLE スペクトルで観測するには、吸収のピーク位置近傍で PLE を検出する必要があることを示している。

2-PLE も同様に解析できる。5 つの異なる検出エネルギー(2.99 ~ 3.11 eV)に対して図 5.1(b)を縦方向に切り出して得た 1-PLE スペクトルを図 5.4(b)に示す。1-PLE と比較しやすくするため、横軸は 2 光子励起エネルギー E_2 の 2 倍でプロットした。スペクトルの強度は $2E_2 = 3.2$ eV で規格化している。挿入図には 2-PL に対して検出エネルギーの位置を矢印で示している。2-PLE のスペクトル形状は励起エネルギーに依存しない。これは、

第5章 ワイドギャップペロブスカイト単結晶の励起子発光

先に議論したように、本実験の配置での2光子励起では試料全体をほぼ均一に励起することによる。すなわち、2-PLEの強度 $I_{2\text{-PLE}}$ は2光子吸収係数に比例し（具体的な導出は5.2.6節で行う）、その形状は検出エネルギーには依存しない。

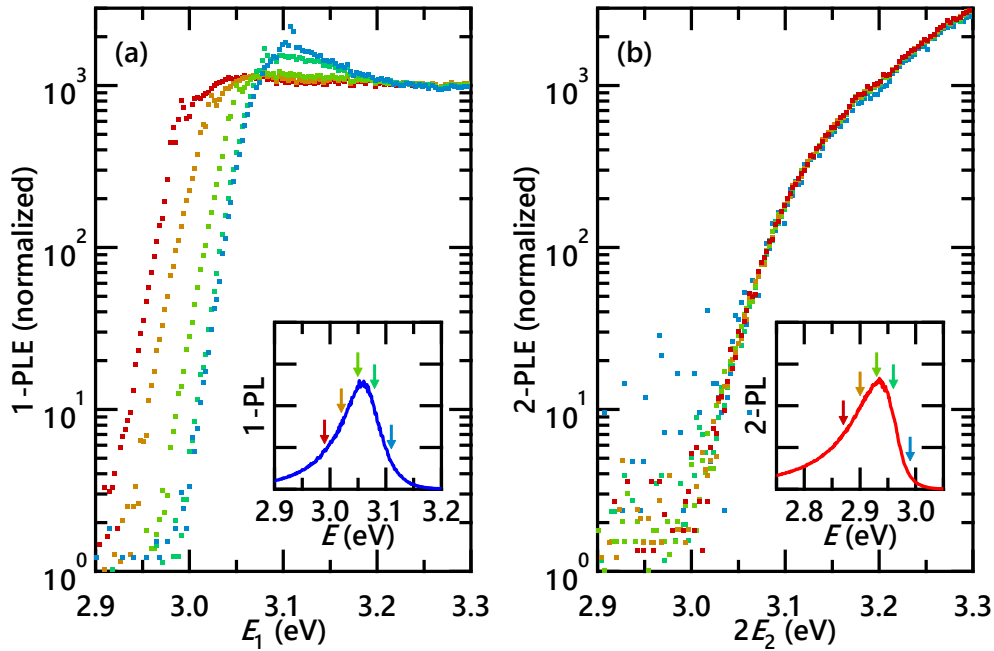


図 5.6 異なる検出エネルギーに対する MAPbCl₃ 単結晶の(a) 1-PLE および(b) 2-PLE スペクトル。挿入図に発光スペクトルに対する検出エネルギーの位置を矢印で示した。

Ref. [43] (Licensed under CC BY 4.0)

5.2.5. 基礎光学スペクトルの比較

1-PLE スペクトルにおけるピークの物理的起源について検討するために、これまで見てきた 1 光子励起条件下および 2 光子励起条件下での MAPbCl₃ 単結晶の発光および PLE スペクトルを図 5.7 にまとめて比較する。1-PL は $E_1 = 3.50$ eV、2-PL は $E_2 = 1.75$ eV のものを示した。吸収ピーク近傍の PLE スペクトルを得るために、1-PLE の場合は $E_0 = 3.092$ eV と $E_0 = 3.124$ eV で得たスペクトルを 3.108 eV で規格化して連続的にプロットした。これにより、励起光の散乱によるアーティファクトを容易に消去することができる。図 5.8 に示すように、ここで得た 1-PLE スペクトルは薄膜から得られた 1-PLE スペクトルとも良く一致する（薄膜の 1-PLE スペクトルは励起光の散乱が入らない範囲でスペクトル積分して得た）。なお、薄膜の場合は励起光の散乱が強いいため吸収端のテール領域の PLE スペクトルは得られない。しかし、散乱を抑えた単結晶ならテール領域まで高感度に測定することができる。1-PLE は吸収スペクトルに対応し、3.11 eV に

ピーク構造を持つ。1-PL は 3.06 eV にピークをもち、発光と吸収スペクトルのストークスシフトは約 50 meV である。この値は他のハロゲンのペロブスカイトと同様に小さい [3,39,40]。2-PLE の場合は $E_0 = 2.935 \text{ eV}$ で得たスペクトルを示した。2-PLE は 2 光子吸収係数に比例するが、1-PLE と比べると緩やかに立ち上がっており、1-PLE で観測されたようなピーク構造は見えない。後で議論するが、1-PLE と 2-PLE の違いは光学遷移の選択則に由来する。

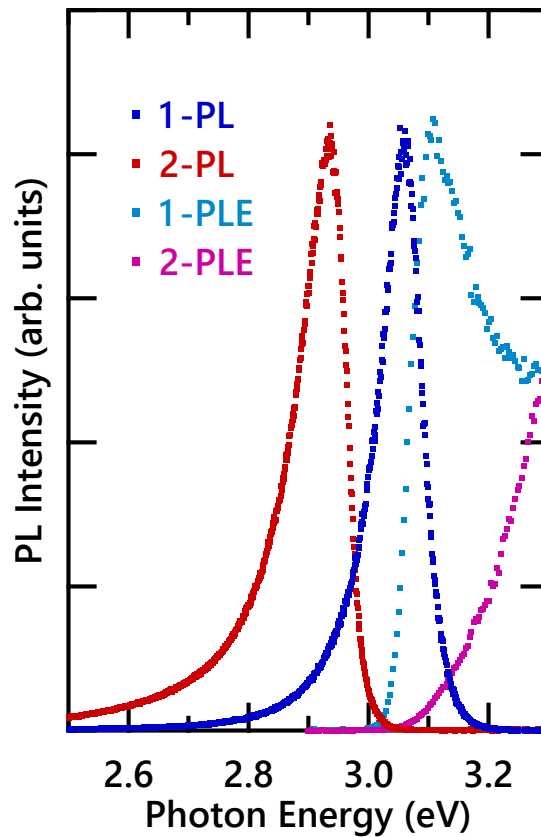


図 5.7 1 光子励起条件と 2 光子励起条件における MAPbCl_3 単結晶の発光スペクトル (1-PL, 2-PL) と PLE スペクトル (1-PLE, 2-PLE) の比較。1-PL は励起エネルギー $E_1 = 3.50 \text{ eV}$ のものを示した。2-PL は励起エネルギー $E_2 = 1.75 \text{ eV}$ のものを示した。1-PLE は検出エネルギー $E_0 = 3.092 \text{ eV}$ と $E_0 = 3.124 \text{ eV}$ で得たスペクトルを 3.108 eV で規格化して連続的にプロットした。2-PLE は $E_0 = 2.935 \text{ eV}$ で得たスペクトルを示した。Ref. [43] (Licensed under CC BY 4.0)

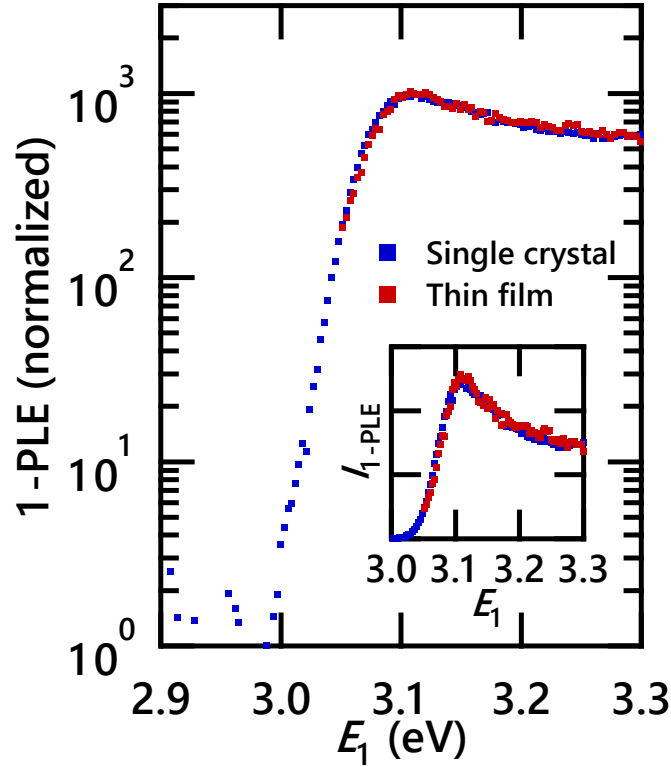


図 5.8 単結晶と薄膜から得られた 1-PLE スペクトルの比較。青色のデータは、図 5.5 で示した単結晶の 1-PLE スペクトルである。赤色のデータは薄膜の 1-PLE スペクトルで、散乱光が入らない範囲で発光強度をスペクトル積分することによって得られた。薄膜では $E_1 < 3.05$ eV のテール領域は、散乱が強いために測定できない。挿入図は、縦軸を線形プロットした図である。Ref. [43] (Licensed under CC BY 4.0)

5.2.6. 再吸収モデルによる PLE スペクトルの解析

PLE スペクトルの励起および検出エネルギー依存性について、励起キャリア分布と再吸収効果を考慮したモデルを用いて考察することにする。1 光子励起によって生成されるキャリア分布 $n_1(z)$ は式(5.1)、2 光子励起によって生成されるキャリア分布 $n_2(z)$ は式(5.2)で与えられている。励起キャリア分布が与えられた時の再吸収を考慮した発光スペクトルは式(5.3)で与えられている。これらを組み合わせることで 1-PLE および 2-PLE の強度を以下のように計算することができる。

$$I_{1-PLE}(E_0, E_1) = \xi \gamma_0 \frac{\alpha_1 I_1 \Delta t_1}{E_1} \frac{1 - e^{-(\alpha_0 + \alpha_1)L}}{\alpha_0 + \alpha_1} \quad (5.5)$$

$$I_{2\text{-PLE}}(E_0, E_2) = \xi \gamma_0 \frac{\beta_2 I_2^2 \Delta t_2}{2E_2} \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \quad (5.6)$$

ここで、 E_0 は検出エネルギーであり、 γ_0 は E_0 における自然放出スペクトル（つまり $\gamma_{\text{spn}}(E_0)$ ）である。また、 ξ は検出効率や外部量子効率などをまとめた比例係数である。 $L \rightarrow 0$ の時（薄膜の場合）、 α_0 依存性が分母分子でキャンセルされるため、1-PLE および 2-PLE はそれぞれ α_1 および β_2 に比例する。一方、厚い試料 ($L \rightarrow \infty$) の場合、式(5.5)と(5.6)は次のようになる。

$$I_{1\text{-PLE}}(E_0, E_1) = \frac{\xi \gamma_0}{E_1} \frac{\alpha_1 I_1 \Delta t_1}{\alpha_0 + \alpha_1} \quad (5.7)$$

$$I_{2\text{-PLE}}(E_0, E_2) = \frac{\xi \gamma_0}{2E_2} \frac{\beta_2 I_2^2 \Delta t_2}{\alpha_0} \quad (5.8)$$

まず、式(5.7)に注目する。先述したように、 α_1 が α_0 よりもはるかに大きい場合（検出エネルギーを低エネルギー側にとった場合）、 $\alpha_1/(\alpha_1 + \alpha_0) \rightarrow 1$ となるので $I_{1\text{-PLE}}$ は E_1 に依存しなくなる。また、 E_0 を吸収係数のピーク位置にとったとしても 1-PLE は α_1 に比例しないことが分かる。しかし、 $I_{1\text{-PLE}}$ から α_1 を逆算することは可能である。以下では E_0 を吸収係数のピーク位置に取る。この場合、 $I_{1\text{-PLE}}$ は E_0 で最大値をとる。励起強度 I_1 がすべての励起エネルギー E_1 で一定としているので、次の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \frac{I_{1\text{-PLE}}(E_0, E_1) E_1}{I_{1\text{-PLE}}(E_0, E_0) E_0} &= \frac{2\alpha_1}{\alpha_0 + \alpha_1} \\ \Leftrightarrow \frac{\alpha(E_1)}{\alpha_0} &= \frac{E_1 I_{1\text{-PLE}}(E_0, E_1)}{2E_0 I_{1\text{-PLE}}(E_0, E_0) - E_1 I_{1\text{-PLE}}(E_0, E_1)} \end{aligned} \quad (5.9)$$

式(5.9)を用いることで 1-PLE スペクトルから吸収ピークで規格化された吸収スペクトルを得ることができる。さらに、どこか 1 点の吸収係数の絶対値が分かっているならば、その点でスケールすることで 1 光子吸収スペクトル全体の絶対値を求めることができる。

次に式(5.8)に注目する。2-PLE は 2 光子吸収係数 β_2 に比例することが分かる。さらに、式(5.7)(5.8)を組み合わせることで 1 光子吸収係数の絶対値が分かっているならば 2 光子吸収係数の絶対値も求めることができる。以下、 $E_1 = 2E_2$ の状況を考える。また、 E_0 は 1 光子と 2 光子とで同じ値に取る。本実験では 1 光子励起の場合の励起光は SHG 結晶による 2 倍波から取得している。そのため、パルス幅の関係式として $\Delta t_2 = \sqrt{2} \Delta t_1$ が成

り立つ。ゆえに、式(5.7)(5.8)より以下の式が成り立つ。

$$\frac{I_{1-\text{PLE}}(E_0, E_1)/I_1}{I_{2-\text{PLE}}(E_0, E_2)/I_2^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\alpha_1/(\alpha_0 + \alpha_1)}{\beta_2/\alpha_0}$$

$$\Leftrightarrow \beta(E_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\alpha_0 \alpha_1}{\alpha_0 + \alpha_1} \frac{I_{2-\text{PLE}}(E_0, E_2)/I_2^2}{I_{1-\text{PLE}}(E_0, 2E_2)/I_1} \quad (5.10)$$

式(5.10)を用いることで、2光子吸収スペクトルの絶対値を算出することができる。

5.2.7. 吸収スペクトルの決定

図 5.9 に 5.2.6 節で議論したモデルに基づき求めた MAPbCl₃ 単結晶の 1 光子吸収および 2 光子吸収スペクトルを示す。ここで、 $\alpha_0 = 1.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ を用いた[68]。得られたスペクトルは 3.11 eV に鋭いピークを持つ。選択則を考慮すると、このピークは 1s 励起子に対応する。また、吸収端の裾を指数関数で評価すると、アーバックエネルギーは 11 meV だった。これは薄膜試料で報告されている値 (23 meV 程度[27]) よりも小さく、今回の単結晶試料が欠陥のより少ないものであることが分かる。続いて、得られた 1 光子吸収スペクトルを Elliott の式 (励起子効果を含めた吸収スペクトルの理論式) で評価する。3 次元系で直接遷移型半導体の Elliott の式は次のように書き表せる[120]。

$$\alpha(E) = \frac{A_0}{E} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2E_b}{n^3} \delta \left(E - E_g + \frac{E_b}{n^2} \right) + \frac{\theta(E - E_g)}{1 - e^{-2\pi \sqrt{E_b/(E - E_g)}}} \right\} \quad (5.11)$$

ここで、 E_g はバンドギャップ、 E_b は励起子束縛エネルギー、 $\theta(x)$ はステップ関数である。式(5.11)をガウシアンで畳み込んでフィッティングした結果を図 5.7 の黒色の実線で示す。1 光子吸収スペクトルは Elliott の式で上手くフィッティングすることができた。フィッティングの結果、 $E_g = 3.149 \text{ eV}$ 、 $E_b = 41 \text{ meV}$ を得た。41 meV という値は室温のエネルギー ($k_B T \sim 26 \text{ meV}$) よりも大きな値であり、MAPbCl₃ では励起子が室温においても安定に存在できる。最近の研究では、MAPbI₃ 薄膜や単結晶試料の励起子束縛エネルギーは 5–12 meV であり、MAPbBr₃ 単結晶では 15–30 meV 程度である[44]。MAPbCl₃ は MAPbI₃ や MAPbBr₃ よりもワイドギャップな半導体なので、励起子束縛エネルギーも、より大きな値となることが予想され、本論文で得た MAPbCl₃ の励起子束縛エネルギーの値 41 meV は妥当な値といえる。なお、畳み込み関数としてローレンツ関数を用いると、特に吸収端の裾が合わなくなる。また、前述したように、吸収端の裾にはアーバックテールが見られる。つまり、吸収スペクトルのスペクトル幅は位相緩和時間で決まる

ようなものではなく、熱的な幅で決まるといえる。

最後に、2光子吸収スペクトルについて議論する。2光子吸収スペクトルは3 eV 付近で緩やかに立ち上がっており、明瞭なピーク構造は見られない。2光子発光励起スペクトルの場合、励起子分子由来のピークや高次の励起子由来のピークが見えることが知られているが[121,122]、MAPbCl₃単結晶の場合は明瞭に見えなかった。2光子励起の光学遷移における選択則を考えると2p 励起子が励起されると考えられる。しかし、2p 励起子の束縛エネルギーは $E_b/4 \sim 10$ meV と見積もることができ、これは室温のエネルギーよりも小さい。したがって明瞭なピーク構造は観測されなかったといえる。2光子吸収スペクトルの励起エネルギー依存性に関しては、以下のようなスケーリング則の式が存在する[123]。

$$\beta(E) = \beta_0 \frac{(2E/E_g - 1)^{\frac{3}{2}}}{(2E/E_g)^5} \quad (5.12)$$

2光子吸収スペクトルに対して式(5.12)を用いてフィッティングを行った結果、 $E_g = 3.143$ eV を得た。これは1光子励起スペクトルで Elliott の式を用いて得た値と良く一致している。つまり、MAPbCl₃ のバンドギャップを精度よく決定することができた。

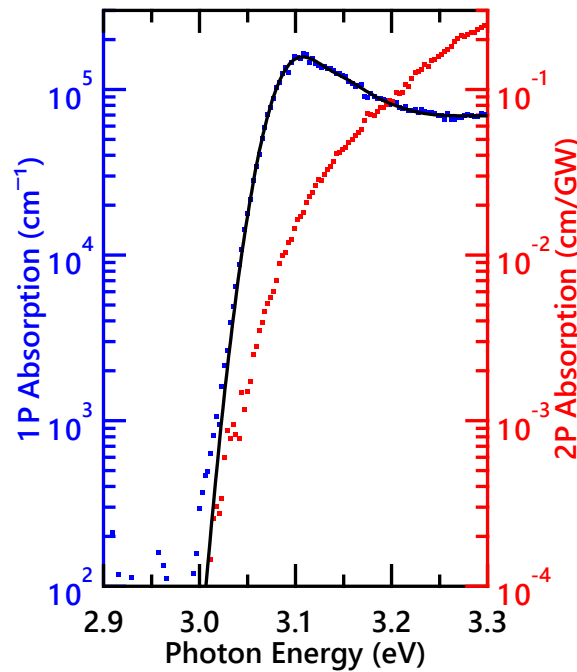


図 5.9 PLE スペクトルから計算された 1 光子吸収スペクトル (青色) および 2 光子吸収スペクトル (赤色)。実線は Elliott の式によるフィッティング。Ref. [43] (Licensed under CC BY 4.0)

5.3. 本章のまとめ

第5章では励起子系ペロブスカイト単結晶の発光励起スペクトルについて議論した。ワイドギャップペロブスカイト MAPbCl_3 単結晶を作製し、発光励起スペクトル測定を用いてバンド端近傍の光学特性（励起子特性）を研究した。薄膜試料との比較から、光学的に厚い単結晶では励起光の侵入長の増加に伴う励起キャリア分布の変化と発光の再吸収を考慮する必要があることを実験及び理論の両面より示した。単結晶の1光子および2光子発光スペクトルから、正確にバンドギャップおよび励起子束縛エネルギーを 3.15 eV および 41 meV と求めることに成功した。 MAPbCl_3 では、室温においても励起子が安定に存在し、それらが光学特性を支配することを示した。

第6章 ペロブスカイト半導体におけるアップ コンバージョン発光

6.1. 研究背景

極めて高い発光効率によって誘発される半導体の光学現象の 1 つとして半導体のレーザー冷却がある。図 6.1 にその概念図を示す。励起光のエネルギーよりも高エネルギーの光（アップコンバージョン発光またはアンチストークス発光(AS-PL)）が放出されれば、エネルギー収支から格子系は冷えることになる。AS-PL により誘起されるレーザー冷却は、光冷凍機のような新しいタイプの光デバイスを実現可能にするため、既に非常に長い期間にわたって研究されてきた[124]。固体におけるレーザー冷却は、希土類でドープされた材料によって最初に実現された[125–127]。また、バンド間遷移による半導体の冷却の可能性も理論的に議論されてきた[128]。しかし、半導体結晶のレーザー冷却は実験的には実現されていない[129–131]。レーザー冷却を達成するための重要な条件の 1 つに、半導体が極めて高い発光の外部量子効率をもつことをあげる必要がある。しかし、外部量子効率が 99.5% の GaAs/GaInP 量子井戸を用いてもレーザー冷却は達成できなかった[131]。一方、最近になってハロゲン化鉛ペロブスカイト MAPbI₃ でレーザー冷却ができたとの報告があり[33]、その真偽も含め議論が行われている。第 2 章でも示したように、GaAs と MAPbI₃ の 2 つの材料は似た光学特性を持つ[18,58]。III-V 半導体とペロブスカイト半導体でレーザー冷却に関しては異なる結果が出た理由は不明である。そのため、まずレーザー冷却に必要な材料特性および実験条件を明確にすることが重要になる。これらの要因を解明した後、レーザー冷却プロセスの物理的機構を明らかにすることができる。半導体におけるレーザー冷却の実現は、アップコンバージョン発光すなわち AS-PL の効率に強く依存する[128]。したがって、半導体レーザー冷却のメカニズムを研究するためには、AS-PL の特性を評価する必要がある。

通常、光学的に厚い試料では AS-PL の大部分は試料自身に再吸収されて光として抜け出すことができず、最終的に非輻射過程で熱に変わる。このため、半導体のレーザー冷却に関する研究は、薄い試料に対して行われてきた[33, 129–131]。しかしながら、内部量子効率が 100% に近い状況では、フォトンリサイクリングによって外部量子効率も 100% に近づく[132]。つまり、ペロブスカイト半導体のような発光効率の高い材料では厚い試料でもレーザー冷却が起こる可能性がある。光冷凍機設計のためにも、光学的に薄い試料と厚い試料の両方を用いて、AS-PL の特性と再吸収の影響を明らかにすることは重要である。ただし、光学的に厚い試料の AS-PL およびレーザー冷却特性の正確な評価には、新しい実験的アプローチが必要となる。

第6章 ペロブスカイト半導体におけるアップコンバージョン発光

第6章では、ペロブスカイト半導体、特に MAPbI₃ 単結晶および薄膜の AS-PL 特性を示す。PLE 測定に基づいた手法で AS-PL を評価し、AS-PL の物理的起源や単結晶試料のレーザー冷却可能性を議論する。

光学実験は、MAPbI₃ 単結晶および薄膜を用いて室温で行った。サンプルの準備と実験のセットアップの詳細は、第3章に記述した。

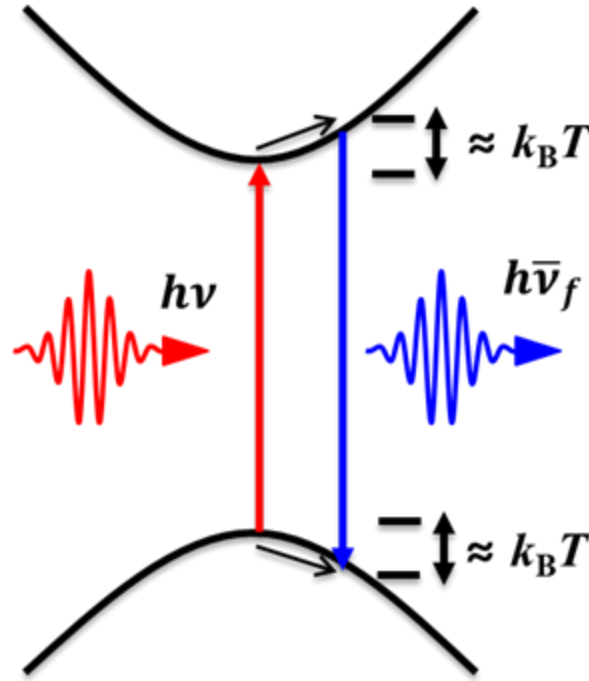


図 6.1 半導体レーザー冷却のコンセプト。励起光エネルギー($h\nu$)より高いエネルギーの光($h\nu_f$)を放出すれば、エネルギー収支から格子系は冷えることになる。

6.2. 実験結果と考察

6.2.1. 2次元発光励起スペクトルマップ

図 6.2 に MAPbI₃ の(a)薄膜および(b)単結晶試料の二次元 PLE マップを示す。縦軸は励起エネルギー E_i に対応し、横軸は発光エネルギーに対応する。斜め方向の線は、励起光の散乱である。発光強度は励起光のフォトンフラックスでスケールしている。図から明らかなように、薄膜と単結晶とは異なる挙動が観察された。励起エネルギーが発光エネルギーと交差する領域($E_{ex} = 1.55 \sim 1.65$ eV)に注目する。薄膜では励起エネルギーによらず発光ピークは一定である。一方、単結晶では励起エネルギーの変化に伴い発光ピークもシフトする。この振る舞いは第5章で議論したように、励起キャリア分布と再吸収効果との組み合わせで説明できる。以降、図 6.2 の詳細な解析により、発光の再吸収や AS-PL の特性を議論する。

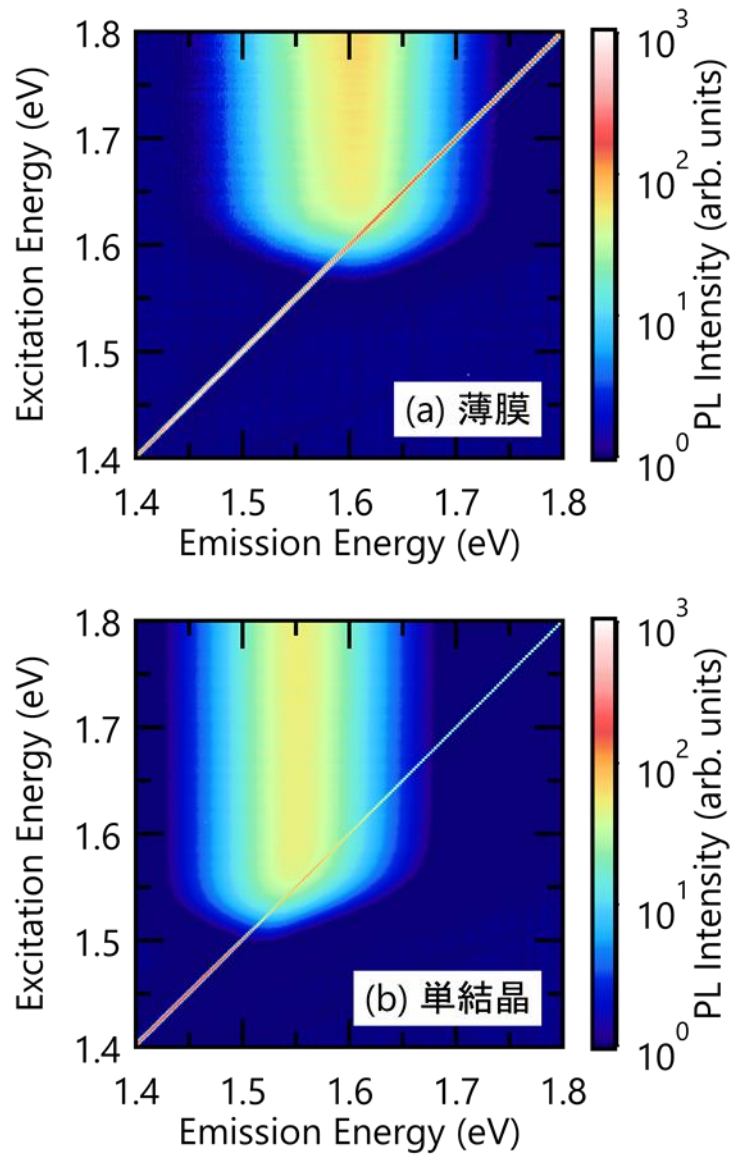


図 6.2 MAPbI₃ の(a)薄膜および(b)単結晶の 2 次元 PLE マップ。縦軸が励起エネルギー、横軸が発光エネルギーに対応する。対角線上に現れる鋭いピークは励起光の散乱。

6.2.2. 発光スペクトルの励起エネルギー依存性

図 6.3(a)に、MAPbI₃ 薄膜の 5 つの励起エネルギー(1.72, 1.64, 1.60, 1.58, 1.57 eV)での発光スペクトルを示す。図から明らかなように、発光スペクトル形状は励起エネルギーに依存しない。仮にサブギャップ (トラップまたは欠陥準位) からの発光が起こるなら、励起エネルギーが減少するにつれて発光スペクトルはレッドシフトすると予想されるが、ここではレッドシフトは観察されない。したがって、半値全幅にして約 90 meV ある発光スペクトル幅は、本質的な幅といえる[44,119]。さらに、励起エネルギーが 1.6 eV 以下でも同じ形状のままであり、励起エネルギーよりも高いエネルギーで発光するアンチストークス(AS-PL)が明瞭に観測された。

単結晶についても同様の分析を行った。図 6.3(b)では、厚い MAPbI₃ 単結晶の 5 つの励起エネルギー(1.65, 1.57, 1.53, 1.51, 1.50 eV)での発光スペクトルを示す。単結晶で観察された発光スペクトルは、薄膜のものと比べて全体的にレッドシフトしていた。これは、長いキャリア寿命の結果として現れるキャリア拡散効果と、再吸収効果を用いて説明することができる[39] (詳しくは後述する)。励起エネルギーと発光ピークエネルギーは 1.53 eV 付近で一致し、この値以下のエネルギーで励起したところ、単結晶でも AS-PL が観察された。再吸収の影響を受けてもなお AS-PL が観測できることが分かった。

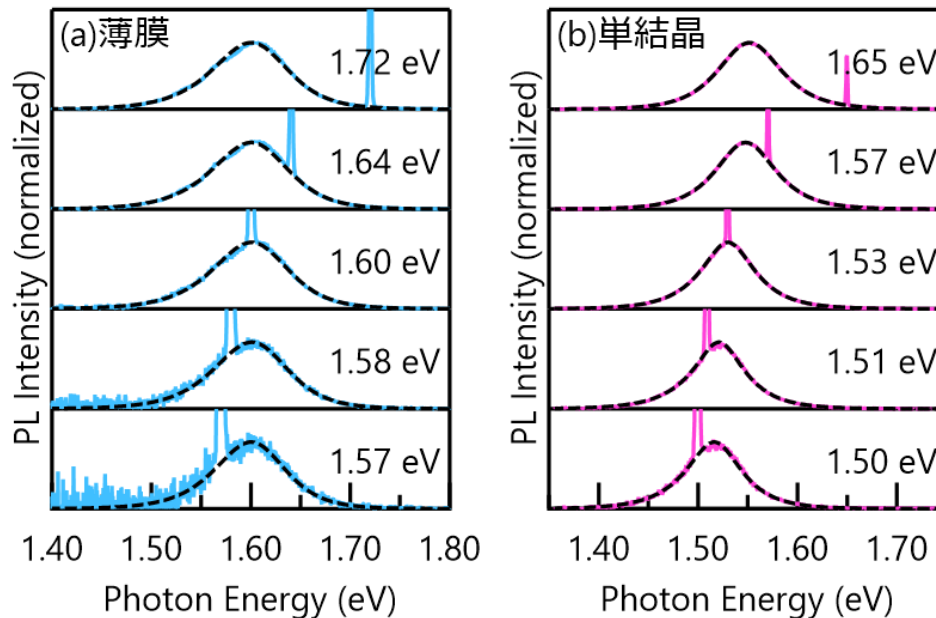


図 6.3 MAPbI₃ の(a)薄膜と(b)単結晶からの発光スペクトルの励起エネルギー依存性。スペクトル上に見える鋭いピークは励起光の散乱に対応する。

6.2.3. 発光スペクトルにおけるキャリア拡散効果

ここでは、単結晶で観測された発光のレッドシフトがキャリア拡散と再吸収効果で説明できることを示す。単結晶の場合、励起エネルギーが 1.6 eV 以上の領域では、発光ピークエネルギーは 1.552 eV 程度でほとんど変化しない。この発光ピークエネルギーは、薄膜の場合(1.600 eV)と比較して小さい。第 5 章で議論したように、バンドギャップよりも十分に高い励起エネルギーの場合、吸収係数が大きくキャリアは試料表面近傍に励起される。この場合、薄膜と単結晶のキャリア分布の差はなくなり、得られる発光スペクトルは等しくなるように思える。しかしながら、長いキャリア寿命を有する場合、励起されたキャリアは、時間経過とともにサンプルの内部に広がっていく。本実験では定常発光測定を行っているので、時間積分された発光スペクトルを取得することになる。時間平均したキャリア分布は、励起光の侵入長よりも深い位置まで分布し、発光の再吸収効果により、薄膜の場合よりも大きくレッドシフトした発光スペクトルが観測される。つまり、発光ピーク位置 1.552 eV は、単結晶試料のキャリア拡散長を反映したものになる。励起エネルギーが 1.6 eV 以下の領域では、励起エネルギーが小さくなるにつれて発光ピークがレッドシフトする。この範囲では、吸収係数はアーバックテールにより指数関数的に減衰し、いずれは励起光の侵入長がキャリアの拡散長よりも長くなる。そのため、第 5 章で議論した時と同様に、励起光の侵入長の増加に伴いキャリア分布がより深い位置に広がる。その結果、再吸収効果をより強く受けて発光スペクトルはさらにレッドシフトしたと考えられる。

以上の説明の妥当性を検討するため、簡単な拡散レート方程式を考慮したモデルを立てて数値計算を行った。まず、キャリア拡散による励起キャリア分布の変化を考える。前提として、励起光のスポットサイズは十分大きいとみなし、試料奥方向の拡散を考える。また、本実験では繰り返し周波数 40 MHz（パルス間隔にして 25 ns）の光源を励起光に用いているが、MAPbI₃ のキャリア寿命は数百 ns ~ 数 μs にも及ぶことが知られている[18,39]。従って励起光を連続光とみなし、次のような 1 次元定常拡散方程式を考えた。

$$0 = D \frac{\partial^2 n_1(z)}{\partial z^2} - \frac{n_1(z)}{\tau} + \frac{\alpha_1 P_1}{E_1} e^{-\alpha_1 z} \quad (6.1)$$

ここで、 P_1 は平均励起光強度、 τ はキャリア寿命である。また、これまでの章と同じく、 D は拡散係数、 $n_1(z)$ はキャリア分布、 E_1 は励起光エネルギー、 α_1 は E_1 での吸収係数である。右辺第 1 項が拡散効果、第 2 項がキャリアトラップ、第 3 項が励起光によるキャリア生成に対応する。式(6.1)は解析的に解くことができる（具体的な式は複雑になるので割愛する）。得られたキャリア分布を用いると、再吸収効果を含めた発光スペクトル

第6章 ペロブスカイト半導体におけるアップコンバージョン発光
は次のように書ける。

$$I_{\text{PL}}(E) = \xi \gamma_{\text{spon}}(E) \int_0^L n_1(z)^2 e^{-\alpha(E)z} dz \quad (6.2)$$

これまでの章と同じく、試料の厚さを L 、発光エネルギーを E 、吸収スペクトルを $\alpha(E)$ 、自然放出スペクトルを $\gamma_{\text{spon}}(E)$ 、 ξ を検出効率や外部量子効率などを含めた比例係数とした。式(5.3)との相違点は、キャリア分布の2乗となっている点である。これは、MAPbI₃の発光は電子と正孔との輻射再結合によって起こることを反映している[18]。式(6.1)(6.2)を用いてレッドシフトした発光を評価する。なお、吸収および自然放出スペクトルは参考文献[38]のデータをもとに計算した。

図6.4は、 $E_1 = 1.8 \text{ eV}$ の励起エネルギーに対するMAPbI₃単結晶（厚さ $L = 1.5 \text{ mm}$ ）の発光スペクトルと、それを式(6.1)(6.2)を用いてフィッティングした結果を示す。フィッティングに使用した自然放出スペクトルと吸収スペクトルも示す。拡散長 L_D はフリーパラメータとして扱い、フィッティングの結果、 $L_D = 178 \text{ }\mu\text{m}$ を得た。これは、以前の報告[17]ともよく一致し、式(6.1)(6.2)のモデルが妥当であることを示している。

次に、得られた拡散長を固定して、式(6.1)(6.2)を異なる E_1 に対して計算することで、2次元 PLE マップをシミュレーションした。その結果を図6.5に示す。計算された2次元 PLE マップは、図6.2(b)で示した実験的に得られたマップと非常によく一致している。以上から、単結晶におけるレッドシフトした発光スペクトルは、キャリア拡散および再吸収効果で説明できることが分かった。

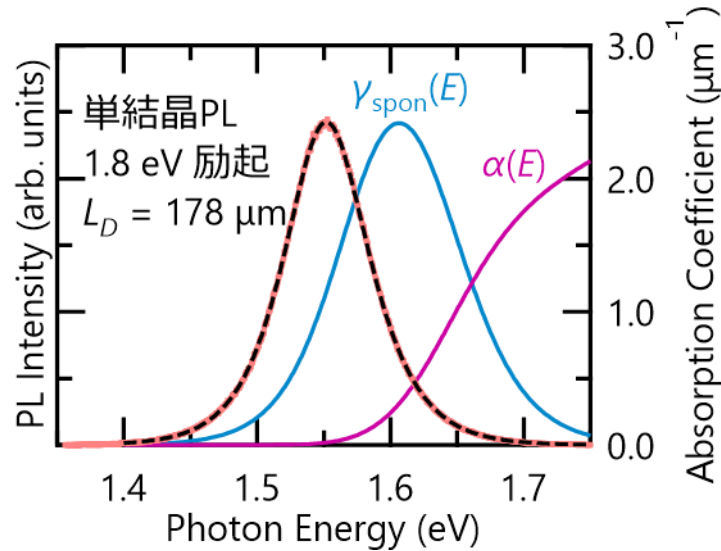


図6.4 $E_1 = 1.8 \text{ eV}$ の励起エネルギーに対するMAPbI₃単結晶の発光スペクトル。破線は式(6.1)(6.2)によるフィッティング結果。また、フィッティングに使用した自然放出スペクトルと吸収スペクトル（参考文献[38]のデータから計算した）も示す。

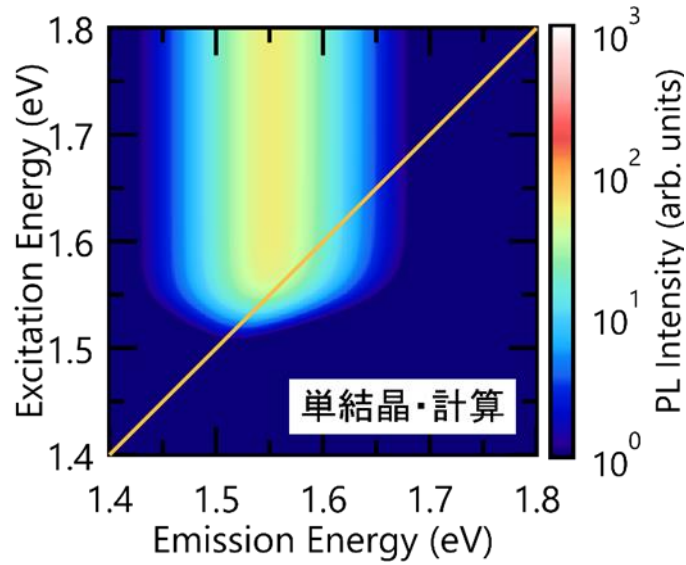


図 6.5 厚さ $L = 1.5$ mm、拡散長 $L_D = 178$ μm の MAPbI_3 単結晶の 2 次元 PLE マップのシミュレーション。対角線は励起エネルギーを示す補助線である。

6.2.4. 発光ピークの励起エネルギー依存性

発光ピークの励起エネルギー依存性について、さらに詳しく議論する。図 6.6 に MAPbI_3 薄膜および単結晶の発光ピークエネルギーの励起エネルギー依存性を示す。薄膜のデータに着目すると、発光ピークエネルギーは励起エネルギーに依存せず一定であることが分かる。特に、励起エネルギーが発光ピークエネルギー(1.6 eV)よりも小さくなっても、一定の値が維持されている。 MAPbI_3 のバンドギャップエネルギーは 1.61 eV なので、この領域ではバンドギャップ以下のエネルギーの光によるキャリア励起が起こり、AS-PL を放出していることになる。

次に、厚い単結晶から得られたデータについて議論する。 $E_1 > 1.6$ eV の範囲では、発光ピークは 1.552 eV 程度でほぼ一定の値を示す。また、 $E_1 < 1.6$ eV 以下の領域では、励起エネルギーが小さくなるにつれて発光ピークがレッドシフトする。この振る舞いは先ほど示したようにキャリア拡散と再吸収効果で説明できる。薄膜では、励起エネルギーが 1.6 eV 以下になった時点で AS-PL が観測された。一方単結晶では、再吸収の影響により $E_1 > 1.53$ eV の範囲では依然として S-PL が優勢である。しかし、 $E_1 < 1.53$ eV になると、再吸収の影響を超えて AS-PL が観測される。

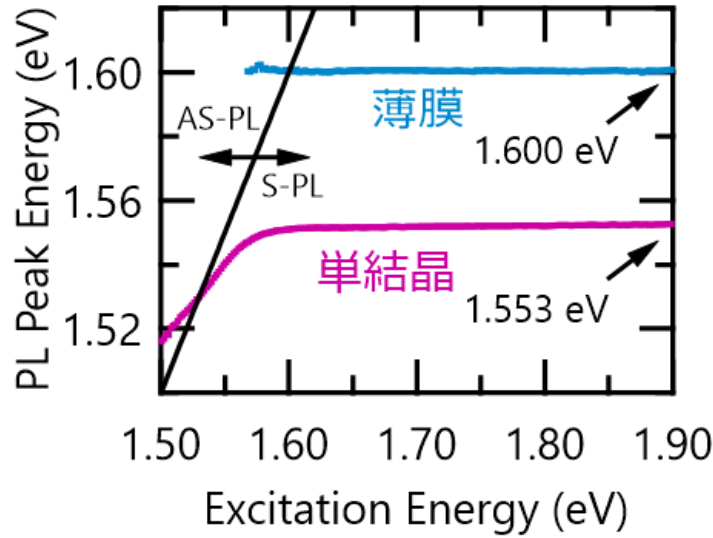


図 6.6 発光ピークエネルギーの励起エネルギー依存性。黒の実線は励起エネルギーを示す補助線であり、これを境に高エネルギー側が S-PL、低エネルギー側が AS-PL となる。

6.2.5. アンチストークス発光の起源

ここでは AS-PL の起源について議論する。AS-PL が観測される領域ではバンドギャップ以下のエネルギーの光によるキャリア励起が起こる。その励起過程としては図 6.7 に示す 2 通りが考えられる。(a)は 2 光子吸収過程によってキャリアが励起される過程になる。この場合、バンドギャップよりもかなり大きな余剰エネルギーを持つキャリアが励起されるので、そのエネルギー分だけフォノン放出をした後にバンド端発光することになり、格子系は加熱される。さらに、2 光子吸収過程では励起強度の 2 乗に比例してキャリアが生成され、 MAPbI_3 では電子と正孔との 2 体輻射再結合により発光するので、発光強度は励起強度の 4 乗に比例することになる。(b)はアーバックテールのようなバンド端の揺らぎを介して 1 光子励起が起こる過程である。系のエネルギー収支を考えると、格子系は冷却されることになる。さらに、1 光子吸収過程なので励起強度に比例してキャリアは生成され、電子と正孔との 2 体輻射再結合で発光するので、発光強度は励起強度の 2 乗に比例することになる。つまり、励起強度依存性が 4 乗なのか 2 乗なのかで(a)と(b)とを区別できる。一例として、図 6.8 に $E_1 = 1.569 \text{ eV}$ の時の MAPbI_3 薄膜の発光強度の励起強度依存性を示す。発光強度をべき関数でフィッティングした結果、べき指数は 1.96 となった。つまり、AS-PL は(b)の過程で起こっていることを示している。

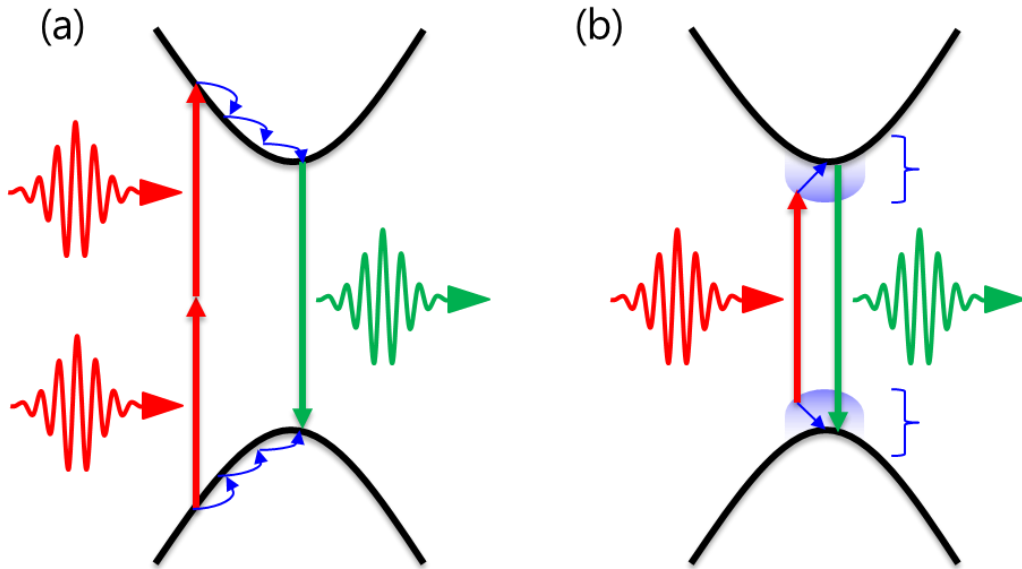


図 6.7 アンチストークス発光過程として考えられる励起過程。(a) 2 光子励起でキャリアを励起し、余剰エネルギーをフォノンで放出してバンド端発光する過程。(b)アーバックテールのようなバンド端の揺らぎを介して 1 光子励起でキャリアを励起し、バンド端発光する過程。

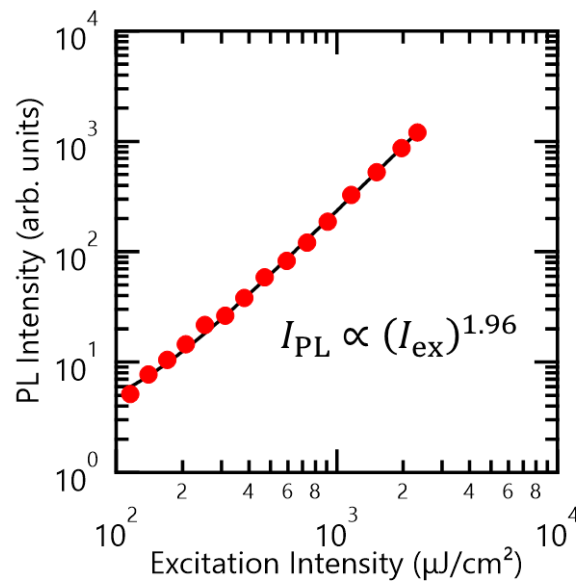


図 6.8 MAPbI₃ 薄膜のアンチストークス発光強度の励起強度(I_{ex})依存性。励起エネルギーは 1.569 eV であり、バンドギャップ(1.61 eV)よりも低い。実線はべき関数によるフィッティング。

6.2.6. アンチストークス発光の割合

励起エネルギーの変化に伴い AS-PL の割合がどのように変化するか議論する。図 6.9 では、発光スペクトルの積分強度に対する、AS-PL 強度の比の励起エネルギー依存性を示す。つまり、式で表すと次のようになる。

$$R_{AS}(E_1) = \frac{\int_{E_1}^{\infty} I_{PL}(E, E_1) dE}{\int_0^{\infty} I_{PL}(E, E_1) dE} \quad (6.3)$$

発光スペクトル形状が E_1 に依存しない場合、式(6.3)は単に発光スペクトルのエネルギー積分となり、シグモイド関数のような形になる。AS-PL と S-PL が釣り合う励起エネルギーを E_{eq} と定義すると、 $R_{AS}(E_{eq})=0.5$ となる。 R_{AS} の高エネルギー側のテール部は発光スペクトルの高エネルギー側のテールを反映している。van Roosbroeck-Shockley の関係から、その指数関数的な減衰のスロープエネルギーが半導体の熱エネルギーに対応することが分かる。図 6.9 からスロープの値を求めると、薄膜と単結晶の両方で約 27 meV であった。 R_{AS} の高エネルギー側テールの領域では S-PL が支配的であるため、励起光による加熱の影響があり、室温のエネルギーよりもわずかに大きい値が得られたと考えられる。 E_{eq} に近い領域に注目すると、単結晶では、 E_1 に対する R_{AS} の変化が薄膜と比較して緩やかであることがわかる。この範囲では、再吸収によって発光ピークのレッドシフトが生じるので、それに伴い R_{AS} の傾きが緩やかになったと考えられる。

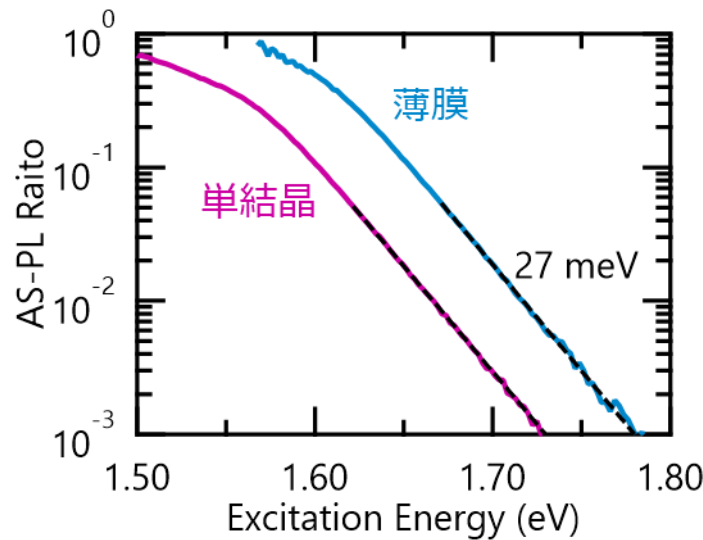


図 6.9 発光スペクトルの積分強度に対する、AS-PL 強度比の励起エネルギー依存性。
破線は AS-PL 強度比が 0.05 以下の範囲を指数関数でフィッティングした結果。

6.2.7. ストークスおよびアンチストークス発光励起スペクトル

これまでの議論から、異なる再吸収効果の結果として、薄膜と単結晶とで発光ピークの励起エネルギー依存性が異なることを明らかにした。ここからは、レーザー冷却効率に関して薄膜と単結晶とで差異があるかどうかを議論する。励起エネルギーよりも高エネルギー側の発光が強ければ強いほど冷却効率は高くなると予想される[124]。その評価をするためにまず、励起エネルギーよりも低エネルギー側をスペクトル積分することによって得られる PLE スペクトルを AS-PLE、高エネルギー側をスペクトル積分することによって得られる PLE スペクトルを S-PLE と定義する。その様子を図 6.10 に示す。図 6.11 に単結晶および薄膜の S-PLE および AS-PLE スペクトルをまとめた。それぞれの PLE スペクトルは、励起光のフォトンフラックスでスケーリングした。また、それぞれの PLE 強度は S-PL と AS-PL の強度が釣り合う点 E_{eq} での積分発光強度で規格化した。つまり、式で表すと以下の通りとなる。

$$I_{S-PLE}(E_1) = \frac{\int_0^{E_{ex}} I_{PL}(E, E_1) dE}{\int_0^{\infty} I_{PL}(E, E_{eq}) dE} \quad (6.4)$$

$$I_{AS-PLE}(E_1) = \frac{\int_{E_{ex}}^{\infty} I_{PL}(E, E_1) dE}{\int_0^{\infty} I_{PL}(E, E_{eq}) dE} \quad (6.5)$$

定義から、 $I_{S-PLE}(E_{eq}) = I_{AS-PLE}(E_{eq}) = 0.5$ である。また、 $E_1 = E_{eq}$ の場合、外部量子効率が 100% であれば、S-PL と AS-PL が釣り合うので系の加熱も冷却も起こらない。薄膜の場合、 E_{eq} は 1.599 eV であり、単結晶の場合は 1.530 eV である。厚い単結晶の E_{eq} は、再吸収の影響により薄膜に比べてレッドシフトしている。

まず、S-PLE スペクトルに注目する。バンドギャップより上のエネルギー範囲では、S-PLE スペクトルの形状は、例えば発光ピーク強度でモニターするような一般的な PLE スペクトルの形状と一致する。特に、薄膜の場合、この形状は吸収係数の指標となる。また、厚い単結晶では再吸収効果の影響により、高エネルギー側で励起エネルギー依存性がなくなり、S-PLE はフラットな形状を示す。これは第 5 章で 1-PLE の形状を議論した時と同様である。バンドエッジ以下のエネルギー、特に E_{eq} 以下のエネルギー範囲では、S-PLE は指数関数的に減衰する。後述するように、この傾きは吸収スペクトルのアーバックテールに関連する。

次に、AS-PLE スペクトルに注目する。AS-PLE のピーク位置は、薄膜では 1.620 eV であり、単結晶では 1.559 eV であった。AS-PLE ピーク位置に対応する励起エネルギーで AS-PL 強度は最大になる（つまり、AS-PL 効率が最大になる）が、この点は E_{eq} より高エネルギー側にあり、依然として S-PL の方が強いので、半導体の冷却は起こらない。

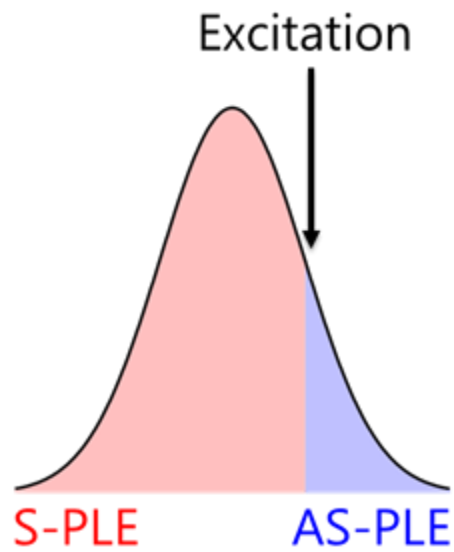


図 6.10 S-PLE および AS-PLE の定義。赤の領域を積分して求めた PLE スペクトルが S-PLE、青の領域を積分して求めた PLE スペクトルが AS-PLE である。

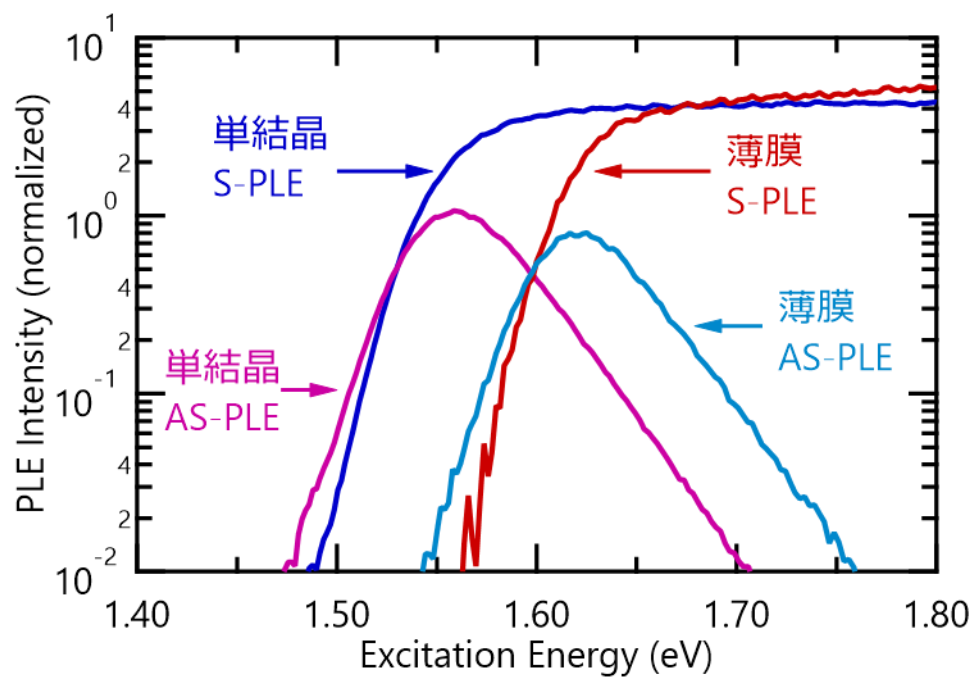


図 6.11 薄膜の S-PLE (赤) および AS-PLE (水色) スペクトル、および厚い単結晶の S-PLE (青) および AS-PLE (ピンク) スペクトル。

6.2.8. アップコンバージョンゲインスペクトル

レーザー冷却効率の評価を行うために、アップコンバージョンゲインスペクトルを定義し、その評価を行うことにする。AS-PLE と S-PLE の強度差が最大になる点でレーザー冷却効率が最大と予想される。その差をアップコンバージョンゲインスペクトル（つまり、 $\Delta I_{\text{PLE}} \equiv I_{\text{AS-PLE}} - I_{\text{S-PLE}}$ ）と定義する。図 6.12 に MAPbI₃ の薄膜および単結晶のアップコンバージョンゲインスペクトルを示す。なお、外部量子効率が 100% なら、このゲインスペクトルはそのまま冷却効率に対応する。単結晶の場合、薄膜と比べて信号の S/N 比が良いことが分かる。これは第 5 章でも議論したように、高品質な単結晶の良好な表面平坦性により、励起光の散乱を抑えることができ、弱い信号も精度よく測ることができたためだといえる。図 6.12 から明らかなように、薄膜と厚い単結晶の両方で類似のスペクトルが得られた。図 6.11 から、 $E_1 < E_{\text{eq}}$ の領域では、 $I_{\text{S-PLE}}$ および $I_{\text{AS-PLE}}$ はアーバックテールのような指数関数的な減衰を示す。つまり、以下のように書き表せる。

$$I_{\text{S-PLE}}(E_1) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_1 - E_{\text{eq}}}{E_S}\right) \quad (6.6)$$

$$I_{\text{AS-PLE}}(E_1) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_1 - E_{\text{eq}}}{E_{\text{AS}}}\right) \quad (6.7)$$

ここで、 E_S は S-PLE の傾きに対応するエネルギー、 E_{AS} は AS-PLE の傾きに対応するエネルギーである。この時、 ΔI_{PLE} は E_1 の関数として以下のように書ける。

$$\Delta I_{\text{PLE}}(E_1) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_1 - E_{\text{eq}}}{E_{\text{AS}}}\right) - \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_1 - E_{\text{eq}}}{E_S}\right) \quad (6.8)$$

式(6.8)を用いてアップコンバージョンゲインスペクトルをフィッティングした結果、薄膜で $E_S = 8.675$ meV、 $E_{\text{AS}} = 14.90$ meV、単結晶で $E_S = 9.253$ meV、 $E_{\text{AS}} = 13.50$ meV を得た。次に、この E_S と E_{AS} の意味について議論する。PLE スペクトルと吸収スペクトルの関係性を考えると、 $I_{\text{AS-PLE}}$ は吸収スペクトル $\alpha(E_1)$ と AS-PL の割合との積に比例すると考えられる。同様に、 $I_{\text{S-PLE}}$ は $\alpha(E_1)$ と S-PL の割合との積に比例する。ここで、吸収スペクトルにおいて、アーバックエネルギーが E_U のアーバックテールを仮定する。さらに、 $E_1 < E_{\text{eq}}$ の領域での $R_{\text{AS}}(E_1)$ の傾きに対応するエネルギーを E_R とおくと、次のような式が成り立つ。

$$I_{S-PLC}(E_1) \propto \alpha(E_1)(1 - R_{AS}) \propto e^{\frac{E_{ex}}{E_U} + \frac{E_{ex}}{E_R}} \quad (6.9)$$

$$I_{AS-PLC}(E_1) \propto \alpha(E_1)R_{AS} \propto e^{\frac{E_{ex}}{E_U} - \frac{E_{ex}}{E_R}} \quad (6.10)$$

したがって、 E_U および E_R に関して、以下の2つの式が得られる。

$$E_U = \frac{2E_{AS}E_S}{E_{AS} + E_S} \quad (6.11)$$

$$E_R = \frac{2E_{AS}E_S}{E_{AS} - E_S} \quad (6.12)$$

式(6.11)から E_U を計算すると、薄膜については 10.97 meV、単結晶については 10.98 meV を得た。薄膜と単結晶とではほぼ同じ値が得られたので、この値は MAPbI_3 の本質的なパラメータと考えることができる。また、式(6.12)から E_R を計算すると、薄膜では 41.54 meV、単結晶では 58.82 meV となった。これらの値は、図 6.9 で対応するエネルギー領域での R_{AS} の傾きとよく一致し、式(6.9)(6.10)が良い近似であることを示している。

また、アップコンバージョンゲインを最大にする励起エネルギーは、薄膜で 1.588 eV、単結晶で 1.519 eV であった。これは、試料の厚さに関係なく E_{eq} より 11 meV 低いエネルギーの励起光を用いれば冷却効率を最大化できることを示している。さらに、この値は E_U とよく一致しており、同じメカニズム（例えば電子フォノン相互作用）が MAPbI_3 における吸収のアーバックテールと発光のアップコンバージョン過程に寄与すると結論できる。また、ゲインスペクトルのブロードな形状は、有機カチオン MA の振動とねじれモードに起因するフォノンのブロードなエネルギー分布に似ており[133]、ダンピングが強く非調和性の大きいフォノンのようなユニークな特性を持つことを示唆している[134]。実際、THz 光源を用いた実験によって、ペロブスカイト半導体では室温において $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 書き表せる正八面体骨格から誘起された LO フォノンモードが MA カチオンのモードとの間の結合によって強く減衰されることが示されている[135]。

以下では、単結晶の冷却効率低下を評価する。 ΔI_{PLC} の最大値は、薄膜で 0.09827、単結晶で 0.06908 だった。単結晶の値は薄膜の約 70% であり、薄膜より小さい。これは、発光の再吸収による光の閉じ込め効果によって厚い単結晶では冷却効率が低下することを意味する。しかし、ミリメートルの非常に厚い単結晶であっても、30% 程度の低下で済むことになる。先行研究の報告によると、厚さ 3 μm の試料の冷却効率は、0.2 μm のものの 43% となったことが示されている[33]。ただし、厚い試料では試料厚さの増加

による再吸収効果の変化を考慮する必要がある。冷却効率を最大化する励起エネルギーは、再吸収効果のために膜厚が増加するにつれてレッドシフトすることは明らかである。本論文の手法を利用することにより、最適化された励起エネルギーを各試料について決定することができる。

さらに、厚い単結晶の E_{eq} は、再吸収効果によってレッドシフトする。しかしながら、試料の厚さとは無関係に励起エネルギーは E_{eq} (アップコンバージョンゲインスペクトルのゼロクロス点に対応する) より 11 meV 低い点で最適化される。この結果を利用すると、膜厚を変化させて再吸収の強さを変えることにより、冷却効率を最適化する励起エネルギーを制御できることを示唆する。すなわち、励起レーザーの光エネルギーに合わせて膜厚を制御するデバイス設計が可能となる。適度に薄いペロブスカイト層の場合、 E_{eq} は発光ピークエネルギーに近い。したがって、適度に薄い試料であれば普通に発光ピークエネルギーを測定するだけで最適な励起エネルギーを概算することができる。

これまでは外部量子効率が 100% である場合の冷却効率について議論した。以下では、冷却が起こるために必要な外部量子効率の下限について議論する。冷却ゲインを次のように定義する。

$$G_c = \eta_{ext} \Delta I_{PLE} - (1 - \eta_{ext}) \quad (6.13)$$

ここで、 η_{ext} は外部量子効率である。第 1 項はアンチストークス発光による冷却を表し、第 2 項は非輻射再結合による加熱を表す。つまり、 $G_c > 0$ で系は冷却され、逆に $G_c < 0$ なら系は加熱される。冷却に必要な外部量子効率の下限は式(6.13)から以下のように求められる。

$$\eta_{ext} > \frac{1}{1 + \Delta I_{PLE}} \quad (6.14)$$

式(6.14)を用いて外部量子効率の下限を計算すると、薄膜試料で 91.05%、厚い単結晶試料で 93.53% となった。厚い単結晶では再吸収効果の影響により、より高い発光効率が必要となる。しかし、 MAPbI_3 に関しては 100% に近い内部量子効率を持つ報告もある [33,111]。そして、そのような状況ではフォトンリサイクリングにより外部量子効率も 100% に近づく。非常に高効率で光るペロブスカイト層では、厚い膜でも冷却が期待できる。

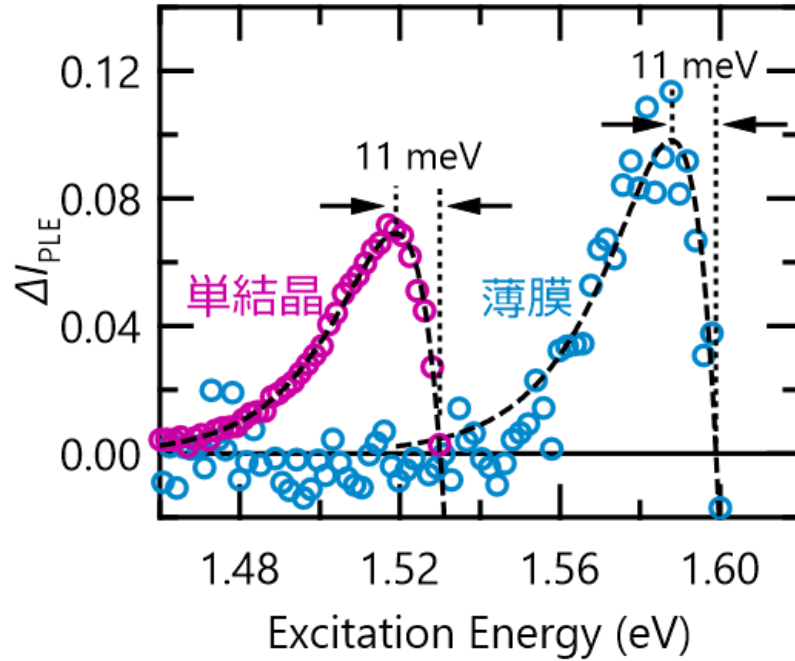


図 6.12 MAPbI₃ の薄膜および単結晶のアップコンバージョンゲインスペクトル。破線は、式(6.8)によるフィッティングの結果である。

6.2.9. ゲインスペクトルの膜厚依存性の計算

最後に、ゲインスペクトルの膜厚依存性について計算した結果を示す。6.2.3 節で示した計算方法を使い厚さ L や拡散長 L_D を変えながら 2 次元 PLE スペクトルマップを計算することで、アップコンバージョンゲインスペクトルの膜厚依存性について計算した。具体的には以下のステップに従って計算を行った。

- (1) 自然発光スペクトルを計算
van Roosbroeck-Shockley の関係から自然放出スペクトルを計算する。
- (2) 拡散レート方程式から、ある励起エネルギーに対するキャリア分布を計算
励起エネルギー E_1 、拡散長 L_D に対して式(6.1)を解き、キャリア分布を計算する。
- (3) 再吸収効果を含めた発光スペクトルを計算
厚さ L に対して式(6.2)で発光スペクトルを計算する。
- (4) 厚さ L の時の 2 次元 PLE マップを計算
ステップ(2)(3)を異なる E_1 に対して繰り返し、2 次元 PLE マップを計算する。
- (5) アップコンバージョンゲインスペクトルを計算
ステップ(4)で得た 2 次元 PLE マップからゲインスペクトルを計算し解析する。

(6) 厚さ依存性を計算

ステップ(2)~(5)を異なる L に対して繰り返す。

自然放射および吸収スペクトルは図 6.4 で示したものをを用いた。自然発光スペクトルは、薄膜試料から得られた発光スペクトルとほぼ同じ形である。図 6.13 に様々な拡散長 L_D の値に対して求めた最適励起エネルギー E_{opt} (パネル上) と、その時のアップコンバージョンゲイン ΔI_{max} (パネル下) の膜厚依存性を示す。図から明らかなように、 E_{opt} は厚さが増すにつれて再吸収効果によってレッドシフトする。また、膜厚が大きい領域では拡散長が増加するにつれてアップコンバージョンゲインが増強されることが分かる。拡散長が十分長い状況では、膜厚が大きいほどアンチストークス発光の量を稼ぐことができる。つまり、この増強はペロブスカイト層の体積効果と考えられる。

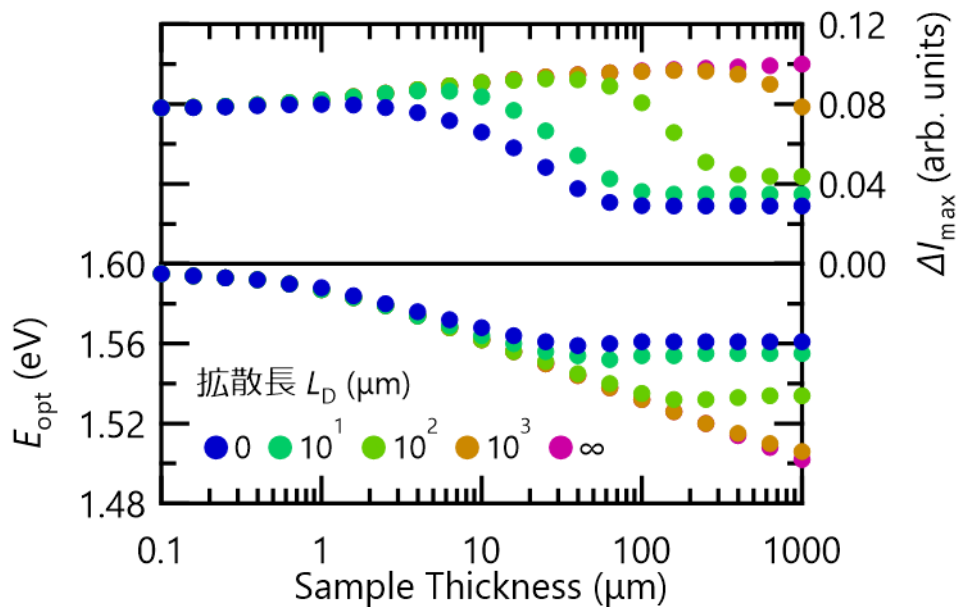


図 6.13 最適励起エネルギー E_{opt} (パネル上) と、その時のアップコンバージョンゲイン ΔI_{max} (パネル下) の膜厚依存性。 L_D は拡散長に対応する。

6.3. 本章のまとめ

第 6 章ではペロブスカイト半導体におけるアンチストークス発光について議論した。 MAPbI_3 薄膜および単結晶を作製し、そのアンチストークス発光特性を評価した。薄膜と単結晶の両方についてアンチストークス発光が明確に観察された。アンチストークス発光の効率を評価するために、PLE スペクトル測定に基づいた解析手法を提案し、アップコンバージョンゲインやレーザー冷却効率の評価を行った。試料の厚さに関わらず、アンチストークス発光とストークス発光強度が釣り合う点から約 11 meV 低いエネルギーで励起するときに冷却効率が最大化されることが分かった。単結晶のアップコンバージョンゲインは薄膜の 70% 程度になることが分かり、厚い単結晶においてもレーザー冷却が可能であることを示した。

第7章 結論

本論文では、ハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶を作製し、2つの分光法（TR-TPMとPLE）を用いてそれらの発光ダイナミクスを解明した。

フォトンリサイクリング効果が発光ダイナミクスに及ぼす影響を解明するために、TR-TPMを用いてMAPbBr₃単結晶の時空間分解発光ダイナミクスを測定した。励起光の焦点位置（励起深さ）を変えることで、励起キャリアの空間的分布を操作しながら時間分解発光測定を行った。発光スペクトルのレッドシフトは励起キャリアの空間的分布と厚い結晶による再吸収効果で説明できた。また、フォトンリサイクリング効果による発光寿命の増大を観測した。フォトンリサイクリングによる解析から、MAPbBr₃単結晶の内部量子効率が85%と求まった。ペロブスカイト単結晶において、励起キャリアの空間的分布が観測される発光スペクトル形状や発光寿命に影響を与えることを明らかにした。

1光子および2光子励起下でPLE測定を行うことで、ワイドギャップペロブスカイト半導体であるMAPbCl₃単結晶のバンド端近傍の光学特性を研究した。単結晶試料におけるPLEスペクトルの複雑な振る舞いは励起キャリアの空間的分布と再吸収効果で説明できることを示した。さらに、それら二つの効果を考慮することで、1-PLEおよび2-PLEスペクトルから1光子および2光子吸収スペクトルを求めた。得られたスペクトルから、サブギャップ領域ではアーバックテールのみが観測され、トラップや欠陥などの深い準位はないことを確認し、バンドギャップは3.15 eV、励起子束縛エネルギーは41 meVと決定した。ワイドギャップペロブスカイトのバンド端光学特性を明らかにし、フォトンリサイクリングがペロブスカイト単結晶において普遍的な現象であることを明らかにした。

ペロブスカイト半導体のレーザー冷却可能性を評価するために、MAPbI₃の光学的に薄い膜と厚い単結晶を作製し、PLE測定に基づく解析手法によって、AS-PLおよびS-PLの励起エネルギー依存性を評価した。薄膜・単結晶ともにAS-PLが観測された。単結晶の場合、AS-PLとS-PLの強度が釣り合う励起エネルギー E_{eq} は再吸収効果によってレッドシフトした。アップコンバージョンゲインスペクトルはブロードな形状で、薄膜・単結晶ともに励起エネルギーが E_{eq} よりも11 meV程度低い点で最大値をとった。この点で最もレーザー冷却効率が高くなることを示した。

本論文の成果は、ペロブスカイト半導体の光学特性の理解を進め、ペロブスカイト光デバイスの発展に寄与するものである。

謝辞

本論文は、京都大学大学院 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野 ナノ構造光物性分科 金光研究室において平成 28 年 4 月から 3 年間行った研究をまとめたものです。

金光義彦教授には、指導教官として厳しくもあたたかく指導をして頂き、心から感謝いたします。金光先生からは、研究に関する多くの知識や、プレゼンテーションのやり方、そして研究生生活をこなしていくうえで欠かせない研究者としての心得について懇切丁寧に教えて頂きました。先生のお陰でたくさんの国内外の学会発表や、ジャーナルへの論文投稿、その他色々な経験を積ませていただくことができました。日々叱咤激励し根気強くご指導いただき、本当にありがとうございました。

廣理英基准教授は約 1 年前から同じ研究室の一員としてご指導いただきました。廣理先生の研究に対する姿勢、特に、進める時は一気に進めるという姿は見習わなければならないと感じております。研究が詰まった時にも気にかけてくださり、大変有益な助言をいただき、ありがとうございました。田原弘量助教は僕と同期で金光研の一員となり、長い間大変お世話になりました。実験機器の使い方や光学測定のコツ、実験結果についてのディスカッションはもちろん、あらゆる面で良いアドバイスをいただき、ありがとうございました。阿波連知子研究員には、非常に素晴らしい単結晶試料を作製していただき、それだけでなく、論文などの英文添削でも大変お世話になりました。京都大学化学研究所の村田靖次郎教授、若宮淳志教授およびそれぞれの研究室所属の方々（特に中池由美氏）には、光学測定用の試料を提供いただき、ありがとうございました。特に、若宮先生は村田研所属のころから色々と気にかけて下さり、ありがとうございました。千葉大の山田泰裕准教授には修士に入りたての右も左も分からない僕に様々な面でご指導いただきありがとうございました。5 年の研究生生活の中でオーバーラップのあった、太野垣健氏、井原章之氏、岡野真人氏、西原大志氏、David Michael Tex 氏、Le Quang Phuong 氏、John Katahara 氏、湯本郷氏らには、期間の大小あれ研究などに関して様々なサポートをいただき、ありがとうございました。同期の伊吹博人君、山下大喜君、後輩の半田岳人君、広重直君、佐成晏之君、鎗田直樹君、中原聡志君、正田宗二朗君、小原慧一君らには、同じ学生として日ごろの研究・議論を通して様々な手助けをいただき、ありがとうございました。また、秘書の永田貴美子さんには事務手続きなどを助けていただき、ありがとうございました。以上、すべての方々に改めて深く感謝申し上げます。

最後に、経済的に支えていただいた日本学術振興会、そして暖かく見守ってくれた家族に感謝いたします。

参考文献

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- [2] Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya, and Y. Kanemitsu, *Appl. Phys. Express* **7**, 032302 (2014).
- [3] S. D. Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, and C. Ballif, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1035 (2014).
- [4] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo, and A. Nakao, *Phys. Rev. B* **67**, 155405 (2003).
- [5] J. Even, L. Pedesseau, C. Katan, M. Kepenekian, J.-S. Lauret, D. Sapor, and E. Deleporte, *J. Phys. Chem. C* **119**, 10161 (2015).
- [6] G. Giorgi, J. Fujisawa, H. Segawa, and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 4213 (2013).
- [7] M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.-Y. Seo, A. Ummadisingu, S. M. Zakeeruddin, J.-P. Correa-Baena, W. R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, *Science* **354**, 206 (2016).
- [8] J. H. Im, C. R. Lee, J. W. Lee, S. W. Park, and N. G. Park, *Nanoscale* **3**, 4088 (2011).
- [9] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, *Nature* **501**, 395 (2013).
- [10] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Nature* **499**, 316 (2013).
- [11] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok, *Nature* **517**, 476 (2015).
- [12] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok, *Science* **348**, 1234 (2015).
- [13] C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith, and L. M. Herz, *Adv. Mater.* **26**, 1584 (2014).
- [14] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, and H. J. Snaith, *Science* **342**, 341 (2013).
- [15] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, and T. C. Sum, “*Science* **342**, 344 (2013).”
- [16] D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P. A. Dowben, O. F. Mohammed, E. H. Sargent, and O. M. Bakr, *Science* **347**, 519 (2015).
- [17] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, and J. Huang, *Science* **347**, 967 (2015).
- [18] Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya, and Y. Kanemitsu, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 11610 (2014).

参考文献

- [19] NREL, Research Cell Record Efficiency Chart, <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190103.pdf>
- [20] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **52**, 9019 (2013).
- [21] Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S. S. Pandey, T. Ma, and S. Hayase, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1004 (2014).
- [22] N. Pellet, P. Gao, G. Gregori, T.-Y. Yang, M. K. Nazeeruddin, J. Maier, and M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 3151 (2014).
- [23] N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herz, and H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **7**, 3061 (2014).
- [24] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **7**, 982 (2014).
- [25] E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, *Chem. Sci.* **6**, 613 (2015).
- [26] R. Comin, G. Walters, E. S. Thibau, O. Voznyy, Z.-H. Lu, and E. H. Sargent, *J. Mater. Chem. C* **3**, 8839 (2015).
- [27] A. Sadhanala, S. Ahmad, B. Zhao, N. Giesbrecht, P. M. Pearce, F. Deschler, R. L. Z. Hoyer, K. C. Gödel, T. Bein, P. Docampo, S. E. Dutton, M. F. L. D. Volder, and R. H. Friend, *Nano Lett.* **15**, 6095 (2015).
- [28] Z. Xiao, R. A. Kerner, L. Zhao, N. L. Tran, K. M. Lee, T.-W. Koh, G. D. Scholes, and B. P. Rand, *Nat. Photon.* **11**, 108 (2017).
- [29] K. Lin, J. Xing, L. N. Quan, F. P. C. de Arquer, X. Gong, J. Lu, L. Xie, W. Zhao, D. Zhang, C. Yan, W. Li, X. Liu, Y. Lu, J. Kirman, E. H. Sargent, Q. Xiong, and Z. Wei, *Nature* **562**, 245 (2018).
- [30] T. Chiba, Y. Hayashi, H. Ebe, K. Hoshi, J. Sato, S. Sato, Y.-J. Pu, S. Ohisa, and J. Kido, *Nat. Photon.* **12**, 681 (2018).
- [31] C. D. Bailie, M. G. Christoforo, J. P. Mailoa, A. R. Bowring, E. L. Unger, W. H. Nguyen, J. Burschka, N. Pellet, J. Z. Lee, M. Grätzel, R. Noufi, T. Buonassisi, A. Salleo, and M. D. McGehee, *Energy Environ. Sci.* **8**, 956 (2015).
- [32] S. Chen, K. Roh, J. Lee, W. K. Chong, Y. Lu, N. Mathews, T. C. Sum, and A. Nurmikko, *ACS Nano* **10**, 3959 (2016).
- [33] S.-T. Ha, C. Shen, J. Zhang, and Q. Xiong, *Nat. Photon.* **10**, 115 (2016).
- [34] Y. Kanemitsu, *J. Mater. Chem. C* **5**, 3427 (2017).
- [35] V. D’Innocenzo, A. R. S. Kandada, M. De Bastiani, M. Gandini, and A. Petrozza, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 17730 (2014).

- [36] X. Wu, M. T. Trinh, D. Niesner, H. Zhu, Z. Norman, J. S. Owen, O. Yaffe, B. J. Kudisch, and X.-Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 2089 (2015).
- [37] Y. Tian and I. G. Scheblykin, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3466 (2015).
- [38] M. Shirayama, H. Kadowaki, T. Miyadera, T. Sugita, M. Tamakoshi, M. Kato, T. Fujiseki, D. Murata, S. Hara, T. N. Murakami, S. Fujimoto, M. Chikamatsu, and H. Fujiwara, *Phys. Rev. Applied* **5**, 014012 (2016).
- [39] Y. Yamada, T. Yamada, L. Q. Phuong, N. Maruyama, H. Nishimura, A. Wakamiya, Y. Murata, and Y. Kanemitsu, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10456 (2015).
- [40] T. Yamada, Y. Yamada, H. Nishimura, Y. Nakaike, A. Wakamiya, Y. Murata, and Y. Kanemitsu, *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1500290 (2016).
- [41] T. Yamada, Y. Yamada, Y. Nakaike, A. Wakamiya, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. Applied* **7**, 014001 (2017).
- [42] Y. Yamada, M. Hoyano, R. Akashi, K. Oto, and Y. Kanemitsu, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 5798 (2017).
- [43] T. Yamada, T. Aharen, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 057404 (2018).
- [44] Y. Yamada, T. Yamada, and Y. Kanemitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **90**, 1129 (2017).
- [45] Y. Yamada, H. K. Sato, Y. Hikita, H. Y. Hwang, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 047403 (2013).
- [46] Y. Yamada, T. Nakamura, S. Yasui, H. Funakubo, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **89**, 035133 (2014).
- [47] Y. Yamada and Y. Kanemitsu, *J. Lumin.* **133**, 30 (2013).
- [48] Y. Yamada and Y. Kanemitsu, "Photocarrier Recombination Dynamics of Perovskite Semiconductor SrTiO₃" in *Excitonic and Photonic Processes in Materials*, ed. by J. Singh, R. T. Williams, Springer, pp.1–36 (2014).
- [49] V. M. Goldschmid, *Naturwissenschaften* **14**, 477 (1926).
- [50] S. Sun, Y. Fang, G. Kieslich, T. J. White, and A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem. A* **3**, 18450 (2015).
- [51] L. Leppert, S. E. Reyes-Lillo, and J. B. Neaton, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3683 (2016).
- [52] N. Onoda-Yamamuro, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 1383 (1990).
- [53] A. Poglitsch and D. Weber, *J. Chem. Phys.* **87**, 6373 (1987).
- [54] J. Even, L. Pedesseau, J. M. Jancu, and C. Katan, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2999 (2013).
- [55] P. Umari, E. Mosconi, and F. De Angelis, *Sci. Rep.* **4**, 4467 (2014).
- [56] C. Motta, F. El-Mellouhi, S. Kais, N. Tabet, F. Alharbi, and S. Sanvito, *Nat. Commun.* **6**, 7026 (2015).
- [57] M. H. Du, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1461 (2015).
- [58] Y. Kanemitsu and T. Handa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 090101 (2018).

参考文献

-
- [59] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and material properties*, Springer, Berlin (1996).
- [60] M. D. Sturge, *Phys. Rev.* **127**, 768 (1962).
- [61] G. E. Jellison Jr., *Opt. Mater.* **1**, 151 (1992).
- [62] R. E. Treharne, A. Seymour-Pierce, K. Durose, K. Hutchings, S. Roncallo, and D. Lane, *J. Phys: Conf. Ser.* **286**, 012038 (2011).
- [63] W. C. Dash and R. Newman, *Phys. Rev.* **99**, 1151 (1955).
- [64] F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**, 1424 (1953).
- [65] H. Mahr, *Phys. Rev.* **125**, 1510 (1962).
- [66] D. Redfield and M. A. Fromowitz, *Appl. Phys. Lett.* **11**, 138 (1967).
- [67] H. Sumi and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 342 (1971).
- [68] C. Wehrenfennig, M. Liu, H. J. Snaith, M. B. Johnston, and L. M. Herz, *APL Mater.* **2**, 081513 (2014).
- [69] Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya, and Y. Kanemitsu, *IEEE J. Photovolt.* **5**, 401 (2015).
- [70] S. Sun, T. Salim, N. Mathews, M. Duchamp, C. Boothroyd, G. Xing, T. C. Sum, and Y. M. Lam, *Energy Environ. Sci.* **7**, 399 (2014).
- [71] V. D’Innocenzo, G. Grancini, M. J. Alcocer, A. R. S. Kandada, S. D. Stranks, M. M. Lee, G. Lanzani, H. J. Snaith, and A. Petrozza, *Nat. Commun.* **5**, 3586 (2014).
- [72] J. Even, L. Pedesseau, and C. Katan, *J. Phys. Chem. C* **118**, 11566 (2014).
- [73] T. J. Savenije, C. S. Ponsceca, Jr., L. Kunneman, M. Abdellah, K. Zheng, Y. Tian, Q. Zhu, S. E. Canton, I. G. Scheblykin, T. Pullerits, A. Yartsev, and V. Sundström, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2189 (2014).
- [74] K. Wu, A. Bera, C. Ma, Y. Du, Y. Yang, L. Li, and T. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 22476 (2014).
- [75] M. Saba, M. Cadelano, D. Marongiu, F. Chen, V. Sarritzu, N. Setsu, C. Figus, M. Aresti, R. Piras, A. G. Lehman, C. Cannas, A. Musinu, F. Quochi, A. Mura, and G. Bongiovanni, *Nat. Commun.* **5**, 5049 (2014).
- [76] Q. Lin, A. Armin, R. C. R. Nagiri, P. L. Burn, and P. Meredith, *Nat. Photon.* **9**, 106 (2015).
- [77] A. Miyata, A. Mitiglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T.-W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith, and R. J. Nicholas, *Nat. Phys.* **11**, 582 (2015).
- [78] Y. Yang, D. P. Ostrowski, R. M. France, K. Zhu, J. van de Lagemaat, J. M. Luther, and M. C. Beard, *Nat. Photon.* **10**, 53 (2016).
- [79] D. A. Valverde-Chávez, C. S. Ponseca, Jr., C. C. Stoumpos, A. Yartsev, M. G. Kanatzidis, V. Sundströmb, and D. G. Cooke, *Energy Environ. Sci.* **8**, 3700 (2015).

- [80] N. Sestu, M. Cadelano, V. Sarritzu, F. Chen, D. Marongiu, R. Piras, M. Mainas, F. Quochi, M. Saba, A. Mura, and G. Bongiovanni, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4566 (2015).
- [81] Y. Yang, M. Yang, Z. Li, R. Crisp, K. Zhu, and M. C. Beard, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4688 (2015).
- [82] A. M. Soufiani, F. Huang, P. Reece, R. Sheng, A. Ho-Baillie, and M. A. Green, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 231902 (2015).
- [83] M. E. Ziffer, J. C. Mohammed, and D. S. Ginger, *ACS Photon.* **3**, 1060 (2016).
- [84] L. Q. Phuong, Y. Nakaike, A. Wakamiya, and Y. Kanemitsu, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4905 (2016).
- [85] S. A. March, C. Clegg, D. B. Riley, D. Webber, I. G. Hill, and K. C. Halla, *Sci Rep.* **6**, 39139 (2016).
- [86] Z. Yang, A. Surrente, K. Galkowski, N. Bruyant, D. K. Maude, A. A. Haghighirad, H. J. Snaith, P. Plochocka, and R. J. Nicholas, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1851 (2017).
- [87] L. Luo, L. Men, Z. Liu, Y. Mudryk, X. Zhao, Y. Yao, J. M. Park, R. Shinar, J. Shinar, K.-M. Ho, I. E. Perakis, J. Vela, and J. Wang, *Nat. Commun.* **8**, 15565 (2017).
- [88] K. Galkowski, A. Mitioglu, A. Miyata, P. Plochocka, O. Portugall, G. E. Eperon, J. T.-W. Wang, T. Stergiopoulos, S. D. Stranks, H. J. Snaith, and R. J. Nicholas, *Energy Environ. Sci.* **9**, 962 (2016).
- [89] N. K. Kumawat, A. Dey, A. Kumar, S. P. Gopinathan, K. L. Narasimhan, and D. Kabra, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 13119 (2015).
- [90] R. Comin, G. Walters, E. S. Thibau, O. Voznyy, Z.-H. Lu, and E. H. Sargent, *J. Mater. Chem. C* **3**, 8839 (2015).
- [91] M. Saba, F. Quochi, A. Mura, and G. Bongiovanni, *Acc. Chem. Res.* **49**, 166 (2016).
- [92] Y. Yang, Y. Yang, M. Yang, S. Choi, K. Zhu, J. M. Luther, and M. C. Beard, *Nat. Commun.* **6**, 7961 (2015).
- [93] H. Kunugita, Y. Kiyota, Y. Udagawa, Y. Takeoka, Y. Nakamura, J. Sano, T. Matsushita, T. Kondo, and K. Ema, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 060304 (2016).
- [94] J. Tilchin, D. N. Dirin, G. I. Maikov, A. Sashchiuk, M. V. Kovalenko, and E. Lifshitz, *ACS Nano* **10**, 6363 (2016).
- [95] D. Niesner, O. Schuster, M. Wilhelm, I. Levchuk, A. Osvet, S. Shrestha, M. Batentschuk, C. Brabec, and T. Fauster, *Phys. Rev. B* **95**, 075207 (2017).
- [96] O. A. Lozhkina, V. I. Yudin, A. A. Murashkina, V. V. Shilovskikh, V. G. Davydov, R. Kevorkyants, A. V. Emeline, Y. V. Kapitonov, and D. W. Bahnemann, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 302 (2018).
- [97] C. L. Davies, M. R. Filip, J. B. Patel, T. W. Crothers, C. Verdi, A. D. Wright, R. L. Milot, F. Giustino, M. B. Johnston, and L. M. Herz, *Nat. Commun.* **9**, 293 (2018).

参考文献

- [98] C. Zhang, D. Sun, Z.-G. Yu, C.-X. Sheng, S. McGill, D. Semenov, and Z. V. Vardeny, *Phys. Rev. B* **97**, 134412 (2018).
- [99] Y. P. Varshni, *Phys. Stat. Sol.* **19**, 459 (1967).
- [100] M. I. Saidaminov, A. L. Abdelhady, B. Murali, E. Alarousu, V. M. Burlakov, W. Peng, I. Dursun, L. Wang, Y. He, G. Maculan, A. Goriely, T. Wu, O. F. Mohammed, and O. M. Bakr, *Nat. Commun.* **6**, 7586 (2015).
- [101] G. Maculan, A. D. Sheikh, A. L. Abdelhady, M. I. Saidaminov, M. A. Haque, B. Murali, E. Alarousu, O. F. Mohammed, T. Wu, and O. M. Bakr, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3781 (2015).
- [102] M. I. Saidaminov, A. L. Abdelhady, G. Maculan, and O. M. Bakr, *Chem. Commun.* **51**, 17658 (2015).
- [103] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, *Science* **338**, 643 (2012).
- [104] J. Liu, M. Ozaki, S. Yakumaru, T. Handa, R. Nishikubo, Y. Kanemitsu, A. Saeki, Y. Murata, R. Murdey, and A. Wakamiya, *Angew. Chem., Int. Ed.* **57**, 13221 (2018).
- [105] N. Naka, T. Kitamura, J. Omachi, and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Stat. Sol. (b)* **245**, 2676 (2008).
- [106] J.-S. Park, S. Choi, Y. Yan, Y. Yang, J. M. Luther, S.-H. Wei, P. Parilla, and K. Zhu, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4304 (2015).
- [107] W. van Roosbroeck and W. Shockley, *Phys. Rev.* **94**, 1558 (1954).
- [108] W. P. Dumke, *Phys. Rev.* **105**, 139 (1957).
- [109] R. Sheng, A. Ho-Baillie, S. Huang, S. Chen, X. Wen, X. Hao, and M. A. Green, *J. Phys. Chem. C* **119**, 3545 (2015).
- [110] M. Zhang, H. Yu, M. Lyu, Q. Wang, J.-H. Yun, and L. Wang, *Chem. Commun.* **50**, 11727 (2014).
- [111] L. M. Pazos-Outón, M. Szumilo, R. Lamboll, J. M. Richter, M. Crespo-Quesada, M. Abdi-Jalebi, H. J. Beeson, M. Vrućinić, M. Alsari, H. J. Snaith, B. Ehrler, R. H. Friend, and F. Deschler, *Science* **351**, 1430 (2016).
- [112] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, and M. V. Kovalenko, *Nano Lett.* **15**, 3692 (2015).
- [113] S. A. Veldhuis, P. P. Boix, N. Yantara, M. Li, T. C. Sum, N. Mathews, and S. G. Mhaisalkar, *Adv. Mater.* **28**, 6804 (2016).
- [114] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, H. C. Casey Jr., B. P. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2572 (1997).
- [115] F. Staub, T. Kirchartz, K. Bittkau, and U. Rau, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 5084 (2017).
- [116] J. M. Richer, M. Abdi-Jalebi, A. Sadhanala, M. Tabachnyk, J. P. H. Rivett, L. M. Pazos-

- Outón, K. C. Gödel, M. Price, F. Deschler, and R. H. Friend, *Nat. Commun.* **7**, 13941 (2016).
- [117] T. Kirchartz, F. Staub, and U. Rau, *ACS Energy Lett.* **1**, 731 (2016).
- [118] Y. Fang, H. Wei, Q. Dong, and J. Huang, *Nat. Commun.* **8**, 14417 (2017).
- [119] C. Wehrenfennig, M. Liu, H. J. Snaith, M. B. Johnston, and L. M. Herz, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1300 (2014).
- [120] R. J. Elliott, *Phys. Rev.* **108**, 1384 (1957).
- [121] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz, *Science* **308**, 838 (2005).
- [122] Y. Kimoto, M. Okano, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **87**, 195416 (2013).
- [123] G. Walters, B. R. Sutherland, S. Hoogland, D. Shi, R. Comin, D. P. Sellan, O. M. Bakr, and E. H. Sargent, *ACS Nano* **9**, 9340 (2015).
- [124] M. Sheik-Bahae and R. I. Epstein, *Nat. Photon.* **1**, 693 (2007).
- [125] R. I. Epstein, M. I. Buchwald, B. C. Edwards, T. R. Gosnell, and C. E. Mungan, *Nature* **377**, 500 (1995).
- [126] D. V. Seletskiy, S. D. Melgaard, S. Bigotta, A. Di Lieto, M. Tonelli, and M. Sheik-Bahae, *Nat. Photon.* **4**, 161–164 (2010).
- [127] S. D. Melgaard, A. R. Albrecht, M. P. Hehlen, and M. Sheik-Bahae, *Sci. Rep.* **6**, 20380 (2016).
- [128] M. Sheik-Bahae and R. I. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 247403 (2004).
- [129] H. Gauck, T. H. Gfroerer, M. J. Renn, E. A. Cornell, and K. A. Bertness, *Appl. Phys. A* **64**, 143 (1997).
- [130] E. Finkeiß, M. Potemski, P. Wyder, L. Viña, and G. Weimann, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1258 (1999).
- [131] D. A. Bender, J. G. Cederberg, C. Wang, and M. Seik-Bahae, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 252102 (2013).
- [132] K. Kojima, T. Ohtomo, K. Ikemura, Y. Yamazaki, M. Saito, H. Ikeda, K. Fujito, and S. F. Chichibu, *J. Appl. Phys.* **120**, 015704 (2016).
- [133] C. Quarti, G. Grancini, E. Mosconi, P. Bruno, J. M. Ball, M. M. Lee, H. J. Snaith, A. Petrozza, and F. D. Angelis, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 279 (2014).
- [134] M. Sendner, P. K. Nayak, D. A. Egger, S. Beck, C. Müller, B. Epding, W. Kowalsky, L. Kronik, H. J. Snaith, A. Pucci, and R. Lovrinčić, *Mater. Horiz.* **3**, 613 (2016).
- [135] M. Nagai, T. Tomioka, M. Ashida, M. Hoyano, R. Akashi, Y. Yamada, T. Aharen, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 145506 (2018).